

Mémoire pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches

Université de Perpignan Via Domitia

Section CNU 62 : Energétique et Génie des Procédés

De la description fine de la gazéification en lit fixe à l'optimisation des procédés étagés

Présenté par :

Laurent VAN DE STEENE

Date et lieu de soutenance :

13 Mai 2014, CIRAD, Montpellier

Rapporteurs :

Mehrdji HEMATI	Professeur LGC-ENSIACET, Toulouse
Frédéric MARIAS	Professeur LATEP-ENSGTI, Pau
Yann ROGAUME	Professeur ENSTIB-LERMAB, Epinal

Examineurs :

Hervé JEANMART	Professeur IMMC-UCL, Louvain-La-Neuve
Xavier PY	Professeur PROMES, Perpignan
Sylvain SALVADOR	Professeur RAPSODEE-Mines Albi
Philippe GIRARD	Chercheur CIRAD, Hanoï

Sommaire

AVANT PROPOS : QUELQUES MOTS SUR MON PARCOURS ...	3
CURRICULUM VITAE DETAILLE	5
I. DIPLOMES ET EXPERIENCE PROFESSIONNELLE	5
II. ACTIVITES DE RECHERCHE	7
III. ACTIVITES D'EXPERTISE	11
IV. RESPONSABILITE ADMINISTRATIVE ET COLLECTIVE	12
V. ENSEIGNEMENT/FORMATION	13
VI. LISTE DES PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	14
CHAPITRE I : CONTEXTE, PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE ET POSITIONNEMENT SCIENTIFIQUE	19
I. CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE	19
I.1. QU'EST CE QUE LA GAZEIFICATION ?	19
I.2. QUELLES TECHNOLOGIES EXISTENT ?	20
I.3. DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL : OU EN EST-ON ?	22
II. POSITIONNEMENT INDUSTRIEL ET ENJEUX SCIENTIFIQUES	23
II.1. LES PROCEDES DE GAZEIFICATION ETAGEE	23
II.2. LES ENJEUX INDUSTRIELS	24
II.3. POSITIONNEMENT ET ENJEUX SCIENTIFIQUES	25
CHAPITRE II : GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHARBON ISOLEE	29
I. DESCRIPTION	29
II. OUTILS ET METHODOLOGIE	32
II.1. REACTEUR D'ANALYSE MACRO-THERMOGRAVIMETRIQUE	32
II.2. MODELE PARTICULE	33
III. APPLICATION A UN CAS SIMPLE : PARTICULE SPHERIQUE DE CHAR DANS UNE ATMOSPHERE DE VAPEUR D'EAU	35
IV. VERS UNE DESCRIPTION PLUS FINE DES PHENOMENES	37
IV.1. LA FRAGMENTATION PERIPHERIQUE	37
IV.2. IMPACT DES CONDITIONS DE PYROLYSE	38
IV.3. MEILLEURE DESCRIPTION DE LA SURFACE REACTIVE : NOTION DE FONCTION DE SURFACE	40
IV.4. LA GEOMETRIE ET LA TAILLES DES PARTICULES	42
IV.5. ATMOSPHERE SIMPLE ET ATMOSPHERE MIXTE	43
IV.6. SIMPLIFICATION : DETERMINATION DE FONCTIONS "CINETIQUE APPARENTE"	45
V. SYNTHESE	48

CHAPITRE III : GAZEIFICATION DE CHARBON EN LIT FIXE CONTINU	49
I. CARACTERISATION FINE DU LIT FIXE	49
I.1. CONCEPTION D'UN REACTEUR ORIGINAL DE RECHERCHE	49
I.2. QUELLES SONT LES CONTRIBUTIONS DES PRINCIPALES REACTIONS MISES EN JEU SUR LES PRODUCTIONS/CONSOMMATIONS D'ESPECES ET D'ENERGIE ?	52
I.3. COMMENT EVOLUENT LES GRANDEURS PHYSIQUES LE LONG DU LIT DE CHARBON ?	54
I.4. LE TASSEMENT DU LIT PENDANT LA GAZEIFICATION	56
II. MODELISATION	60
II.1. DESCRIPTION DU MODELE NUMERIQUE	60
II.2. CONFRONTATION MODELE/EXPERIENCE	62
II.3. APPLICATION DU MODELE A L'OPTIMISATION D'UN REACTEUR INDUSTRIEL	65
III. SYNTHESE	67
BILAN ET PROJET	69
I. PYROLYSE OXYDANTE DE BIOMASSE EN LIT FIXE CONTINU	70
II. COMPORTEMENT DE GRANULES DE MELANGES DE BIOMASSE	73
III. GAZEIFICATION POUR LES PAYS DU SUD : REDUCTION D'ECHELLE	74
REFERENCES	77

Avant propos : quelques mots sur mon parcours ...

Ma première expérience en recherche remonte à Janvier-Juin 1995, période durant laquelle, dans le cadre de mon DEA, j'ai réalisé un stage au LESETH (Laboratoire Etude des Systèmes et de l'Environnement Thermique de l'Homme) sur les échanges de chaleur peau-environnement à travers le vêtement. Au-delà d'une valorisation concrète de ma formation initiale en transferts thermiques et mécanique des fluides, ce stage fut surtout un premier contact avec la modélisation expérimentale. En effet, il visait à reproduire à l'échelle du laboratoire les mécanismes mis en jeu dans le système peau-environnement et à mesurer les flux thermiques échangés.

En octobre 1995, je démarre un doctorat au Centre Energétique et Environnement de l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux (EMAC) sous la direction de Georges Charnay, Directeur de Recherche à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, et la co-direction de Sylvain Salvador, maître assistant à l'EMAC. Cette thèse, menée dans le cadre d'une convention CIFRE avec le groupe Technip (Lyon), ingénieuriste en Cimenterie, s'intitule "Thermochimie de la combustion à basses températures de solides pulvérisés : Application à un charbon". Les travaux s'inscrivaient dans un contexte industriel fort dont l'enjeu était d'élargir la gamme de combustibles solides valorisables dans les précalcinateurs de cimenterie. Une particularité de ces réacteurs est que la combustion est opérée dans une plage de températures basses, de 800 à 1000°C. Ce domaine de températures de combustion n'avait été que très peu étudié auparavant : les températures de flamme habituelles s'inscrivent dans la plage 1200 à 2000 °C. Les modèles numériques existants ne sont pas applicables, car la situation thermochimique est très différente de celle qui règne dans les flammes. Les objectifs scientifiques de ces travaux étaient d'apporter une compréhension des phénomènes thermiques, chimiques et aérodynamiques qui interviennent dans la combustion d'un charbon minéral, en identifiant les mécanismes limitants, et de développer un outil permettant d'estimer la qualité d'un combustible avant une utilisation en cimenterie. Ainsi pour répondre à ces questions, nous avons conçu et développé le Réacteur à Flux Entraîné (RFE) de l'EMAC, qui constitue aujourd'hui encore un réacteur de référence en France dans le domaine du génie des procédés thermochimiques. Ce réacteur nous a permis de caractériser le comportement thermochimique de particules de charbon pulvérisées en termes de cinétiques des réactions de dévolatilisation et d'oxydation du char dans les conditions opératoires des précalcinateurs. Par ailleurs nous avons développé un modèle numérique capable de décrire la combustion d'une particule isolée et d'étudier la contribution de chaque phénomène et réaction ainsi que les couplages mis en jeu.

En parallèle à ces travaux de recherche, une unité pilote reproduisant à échelle réduite les différentes étapes du procédé de précalcination, a été dimensionnée et conçue (jusqu'aux plans de fabrication). L'unité pilote, d'une puissance thermique de 300 kW, devait permettre de traiter 300 kg/h de cru de cimenterie et d'étudier l'aptitude à une combustion propre et complète de nouveaux combustibles. Cette expérience en engineering fut pour moi extrêmement riche et essentielle dans la poursuite de ma carrière.

En février 2000, Philippe Girard m'accueille au CIRAD dans son laboratoire "Biomasse, Energie, et Environnement". Je découvre alors deux nouveaux termes qui allaient guider toute la suite de ma carrière jusqu'à aujourd'hui : "biomasse" et "gazéification". Dans le cadre d'un contrat post-doctoral, je coordonne

un projet européen de conception et réalisation d'un procédé de gazéification étagé à 3 réacteurs. J'ai en charge la coordination technique du projet et les aspects engineering. Mes activités recherche sont alors relativement restreintes et consistent essentiellement à une poursuite de mes travaux de thèse mais appliqués aux réactions de gazéification et à la biomasse (paille de blé, balle de riz, écorce de bois).

En 2001, je suis recruté comme chercheur au CIRAD, pour y développer des activités de recherche en gazéification de biomasse. L'effectif de l'équipe est alors très faible puisqu'il compte seulement 4 chercheurs et 1 ingénieur.

De 2001 à 2003, je poursuis mon implication forte dans des projets européens aussi bien dans le montage que le suivi, et intègre le réseau européen GasNet (Gasification Network). Ces activités me permettent d'acquérir une expertise industrielle en gazéification de biomasse, expertise qui sera ensuite largement approfondie et valorisée dans la suite de ma carrière. En parallèle, une campagne de recrutement importante démarre avec dans les 8 années qui suivirent, l'accueil dans notre équipe de 5 nouveaux chercheurs et 3 techniciens.

En 2003, je recrute ma première doctorante, Floriane Mermoud, et démarre véritablement avec elle mon projet de recherche sur la compréhension des procédés de gazéification à lit fixe étagé. C'est aussi un nouveau partenariat scientifique fort qui se crée entre le CIRAD et L'EMAC, puisque Sylvain Salvador assurera la direction de cette thèse, et un grand nombre de celles qui suivront.

Ensuite, pendant 10 ans, jusqu'à aujourd'hui, cinq doctorants (Jean Philippe Tagutchou, Gabriel Teixeira, Mathieu Milhé, Ferdinand Fassinou, et Elias Daouk) se sont succédés et m'ont permis, avec l'aide précieuse de nos trois techniciens/ingénieurs (Eric Martin, Ghislaine Volle, et Jérémy Valette) de porter haut cette thématique de recherche dans notre unité.

Ce manuscrit d'HDR présente les avancées scientifiques qu'ont permises ces travaux de recherche menés au CIRAD dans le domaine de la gazéification de biomasse, en partenariat scientifique avec Sylvain Salvador de l'école des Mines-Albi.

Il convient de préciser que ces travaux ont toujours été orientés vers une recherche appliquée, encouragée par des projets industriels qui ont accompagné chaque thèse. Et la reconnaissance aujourd'hui de nos activités de recherche dans le paysage français et européen est liée à ce positionnement, entre recherche académique et recherche industrielle.

Curriculum vitae détaillé

I. Diplômes et expérience professionnelle

I.1.1. ETAT CIVIL

Laurent VAN DE STEENE

Né le 27/11/72 à Toulouse (31)

Nationalité française

Situation : Pacsé, deux enfants

Domicile : 138 rue du jeu de mail des abbés, 34000 Montpellier

Tél. : 04 67 61 65 22 ; Secrétariat : 04 67 61 59 05 ; steene@cirad.fr

I.1.2. DIPLOMES

- Déc. 1999 Doctorat en Energétique et Transferts (Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) / Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (EMAC) / Technip Europe).
- Juil. 1995 Diplôme d'Etudes Approfondies - Systèmes énergétiques : du procédé au matériau. Université Paul Sabatier (Toulouse) / Université de Perpignan / INSA de Toulouse.
- Juin 1994 Licence et Maîtrise de Mécanique (options : Mécanique des fluides, Transferts thermiques, Thermodynamique) à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Juin 1993 Licence de Mécanique à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Juin 1992 DEUG A (Physique-Chimie) à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Juin 1990 Baccalauréat série C.

I.1.3. EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Depuis Septembre 2001

Chercheur au CIRAD (Centre de Coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement) dans l'Unité de Recherche (UR) Biomasse Energie, devenue BioWooEB (Biomass Wood Energy Bioproducts) en 2013.

Missions depuis 2005 :

- Responsable des activités de recherche en gazéification, encadrement de chercheurs, montage et pilotage de projets de recherche et de R&D ;
- Expert en procédés de gazéification pour l'industrie et le secteur public ;
- Directeur adjoint de l'UR, animateur du thème "génie des procédés thermochimiques" (15 agents) ;
- Enseignant/formateur en conversion thermochimique de la biomasse.

De Février 2000 à Aout 2001

Ingénieur de recherche dans le cadre d'un contrat post-doctoral au CIRAD

Missions :

Gestion scientifique, technique et administrative d'un projet multipartenaire du programme européen Joule (JOR3-CT98-0220) : *Clean biomass staged gasifier based on new tar cracking and ash slagging techniques for efficient CHP generation* (budget 20 MF) :

- Gestion du projet et du dossier d'ingénierie de réalisation d'une unité pilote ;
- Aide au choix de technologies pour la réalisation.
- Etablissement des bilans thermiques et massiques de l'ensemble du procédé ;
- Etude des cinétiques des réactions hétérogènes et de pyrolyse pour le dimensionnement des réacteurs ;

De Nov. 1995 à Déc. 1999

Doctorat préparé en contrat CIFRE (groupe Technip) en collaboration avec le centre Energétique et Environnement de l'EMAC (Ecole des Mines d'Albi Carmaux) et le laboratoire Ecoulement et Combustion de l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse).

Sujet : Thermochimie de la combustion à basses températures de solides pulvérisés : Application à un charbon.

- Développement d'un modèle numérique prenant en compte les réactions chimiques de pyrolyse, d'oxydations hétérogènes et homogènes, ainsi que leur couplage avec les phénomènes de transferts de chaleur et de matière lors de la combustion d'une particule isolée.
- Réalisation d'une installation de laboratoire d'étude fine des réactions de pyrolyse/oxydation de solides pulvérisés en écoulement diphasique (réacteur à flux entraîné).
- Conception d'une unité Pilote de combustion/calcination de 300 kWth (bilans thermiques, dimensionnement, choix technologiques, rédaction du cahier des charges).

II. Activités de recherche

II.1. Encadrement doctoral et scientifique

Depuis 2003, j'ai assuré l'encadrement de 6 doctorants avec une responsabilité de l'ordre de 90 %. Mes différents encadrements de travaux de recherche sont listés ci-dessous. L'année de soutenance ainsi que le pourcentage d'encadrement sont précisés pour chacun. En ce qui concerne les étudiants autres que les doctorants, je ne mentionne ici que ceux d'un cursus Ingénieur M2 ou Master Recherche dont la durée du stage était au moins supérieure à 5 mois. Ces stages étaient orientés soit "recherche" soit "R&D" selon le profil ou la formation de l'étudiant. Dans le cadre de stages de recherche, les stagiaires sont en général associés à des thèses en cours et approfondissent de façon autonome un des aspects du sujet. Pour un stage d'ingénieur, le stagiaire est affecté à une tâche spécifique d'un projet contractuel en fonction de sa formation.

Par ailleurs, non détaillé dans ce document, j'ai accueilli dans le cadre de mes projets 1 à 2 étudiants supplémentaires par an, de profils technicien ou assistant ingénieur (IUT ou 1^{ère} et 2^{ème} année cycle ingénieur). Ces derniers apportaient un soutien technique précieux aux doctorants dans la mise en place d'outils expérimentaux ou dans la caractérisation des produits solides, liquides, ou gazeux.

II.1.1. Co-directions de thèse

- | | |
|------|--|
| TH 1 | F. MERMOUD. Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule au lit fixe continu. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) (2003-2006). Financement CE (commission Européenne). 90 %. (Directeur de thèse : S. Salvador, Pr, Mines-Albi). |
| TH2 | J.P. TAGUTCHOU. Gazéification de charbon de plaquettes forestières: particule isolée et lit fixe continu. Thèse de l'Université de Perpignan (2004-2008). Financement CE/AUF (Agence Universitaire de la Francophonie). 90%. (Directeur de thèse : S. Salvador, Pr, Mines-Albi). |
| TH3 | G. TEIXEIRA. Gazéification de charbon de granulés de bois : comportement thermochimique et mécanique du lit fixe continu. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) (2008-2012). Contrat CIFRE (CREED VEOLIA). 90%. (Directeur de thèse : S. Salvador, Pr, Mines-Albi). |
| TH4 | M. MILHE. Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu. Thèse de l'Université de Perpignan (2010-2013). Financement projet ANR (Agence Nationale de la Recherche). 90%. (Directeur de thèse : G. Flamant, Pr, PROMES, Perpignan). |
| TH5 | F. FASSINOU. (Enseignant chercheur de l'Université Félix-Houphouët-Boigny, Côte d'Ivoire). Gazéification étagée de plaquettes forestières : caractérisation et optimisation d'un réacteur pilote. Financement (démarrée en 2009, rédaction en cours). CE/CIRAD. 90%. (Directeur de thèse : S. Toure, Pr, FHB, Abidjan) |
| TH6 | E. DAOUK. Pyrolyse oxydante en lit fixe continu. Thèse de l'Ecole des Mines de Nantes. (Démarrée en Octobre 2012). Financement Mines-Nantes/CIRAD. 70 % sur les 18 premiers mois). (Directeurs de Thèse : C. Sollic, Pr, Mines-Nantes et S. Salvador, Pr., Mines-Albi). |

II.1.2. MASTER ou Ingénieur M2

- | | |
|-----|--|
| MA1 | N. MASCARINO. Echantillonnage des effluents solides et gazeux dans les procédés de gazéification et pyrolyse, Mines Albi, 2003. |
| MA2 | E. ZAMPONI. Analysis of an innovative small scale gasification system: Experimental and theoretical investigation, Université Florence (It), 2006. |

MA3	A. RIZZO. Investigations on a continuous fixed bed reactor at CIRAD, Université de Florence (It), 2007.
MA4	M. ALPHONSINE. Amélioration et caractérisation d'un réacteur de gazéification étagé au CIRAD, Mines Albi, 2009.
MA5	C. ROQUES. Caractérisation expérimentale de la gazéification de granulés de biomasse, INSA Toulouse, 2009.
MA6	S. FAIL. University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienne (Autriche), Characterisation of Pyrolysis of Woodchips and Pellets, 2010.
MA7	A. DUFOURNY. Pyrolyse en lit fixe continu en fonctionnement allothermique, Université Technologique de Compiègne, 2011
MA8	M. DUCOUSSO. Mines Albi, Caractérisation des réactions secondaires de pyrolyse de plaquettes forestières sur un lit de char, 2012.
MA9	G. MAGDALON. Mines Albi/Université Sao Paulo, Comportement mécanique et chimique de biomasses dans les procédés de gazéification étagé, 2013.

II.2. Production scientifique

- 14 articles dans des revues internationales à comité de lecture (ACL) + 1 soumis
- 6 articles dans des revues françaises à comité de lecture (ARF)
- 24 communications dans des congrès internationaux avec actes (CAI)
- 12 communications sans actes ou sans comité de lecture
- 1 brevet

Une liste détaillée de mes publications scientifiques est proposée en § I.6.

II.3. Recherche contractuelle

Depuis mon recrutement au CIRAD, j'ai proposé et coordonné de nombreux projets de recherche contractuels. Le montant annuel des projets que je gère correspond à une enveloppe budgétaire de l'ordre de 180 à 200 k€ par an pour l'Unité de Recherche (UR) ; ils sont financés généralement à 50 % par des bailleurs publics ou à 100 % par des privés.

Le montage et la gestion de projets de recherche contractuels constitue un point important des activités du CIRAD, dont le statut d'EPIC (Etablissement Public à Caractère Industriel et Commercial) impose l'appel à des financements externes pour pérenniser son modèle économique. De plus, les activités de recherche à dominantes expérimentales ont nécessité la mise en place de moyens expérimentaux et analytiques coûteux en termes d'investissement et de maintenance. Ainsi, la gestion et la réalisation de nombreux projets de recherche depuis plus de 15 ans nous a permis de positionner fortement nos activités de développer la plateforme "biomasse énergie" et les laboratoires associés. Ces activités contractuelles régulières ont rassuré nos directions respectives quant à notre positionnement scientifique et orienté les choix stratégiques de l'établissement en matière de recrutement, avec 5 chercheurs et 3 techniciens embauchés dans la thématique du génie des procédés thermochimiques depuis mon recrutement en 2001.

L'ensemble des projets auxquels j'ai participé depuis mon arrivée au CIRAD sont listés ci-dessous. Je ne présente ici que ceux pour lesquels j'ai été coordinateur ou représentant CIRAD. Le montant du financement CIRAD pour chacun d'entre eux ainsi que les partenaires associés sont précisés.

- **JOULE, 1998-2001**, Clean biomass staged gasifier based on new tar cracking and ash slagging techniques for efficient CHP generation, CE-5 MF. Partenaires : UTC, ITC, EDF, Procedis, TKE (Dk), TUT (Fi).
- **LIFT OFF, 2003-2007**, Multi agricultural fuelled staged with dry gas cleaning, CE-700 k€. Partenaires : GJOL (Dk), TKE (Dk), FORCE Tech (Dk), NTUA (Gr).
- **PYROTAR, 2003-2004**, Char quality and tar formation interdependence, DEA (Danish Energy Agency) - 0 € /Acquisition d'un pilote de gazéification étagé. Partenaires : TKE (Dk), DTU (Dk), CEA.
- **GASPAR, 2004-2006**, GAzéification de la biomasse pour la Synthèse et la Production de cArburants Renouvelables, ADEME-246 k€. Partenaires : CEA, IFP, GRECA
- **CINE-HT, 2006-2008**, Etude des cinétiques réactionnelles des produits de la pyrolyse-gazéification de la biomasse par voie haute température ANR-260 k€. Partenaires : CEA, IFP, GDF SUEZ, EDF, DCPR, Mines Albi.
- **CREED VEOLIA, 2008-2011**, Gazéification étagée de biomasses en mélange pour la production d'électricité, Contrat CIFRE + 80 k€ pour le laboratoire.
- **GFE, 2010-2013**, Gasification For Everyone, CE-140 k€. Partenaires : Xylowatt (Bel), Heinzmann (All), Université Catholique de Louvain, UCL (Bel).
- **BIOVIVE, 2010-2013**, BIOmasse VIticole dans les fours à VErre via un procédé de gazéification ANR-440 k€. Partenaires : Verallia, GDF-SUEZ, Xylowatt, CIVC.
- **TERREAL, 2012-2013**, Utilisation du gaz de synthèse issu de la gazéification de bois dans les fours de terres cuites. Financement Terreal (confidentiel). Partenaires : Terreal, Beralmar.

II.4. Rayonnement scientifique

II.4.1. Comité de lecture et expertise scientifique

➤ Revues d'articles scientifiques

Je suis rapporteur pour les revues internationales suivantes dans le domaine du génie des procédés énergétiques : Fuel, Energy and Fuel, et Fuel Processing Technology. Les articles pour lesquels je suis sollicité traitent généralement de travaux sur la compréhension des transformations ou des procédés de pyrolyse, gazéification, ou combustion, à partir d'approches expérimentales et/ou numériques.

Par ailleurs j'ai été sollicité récemment pour devenir membre du comité scientifique international de iconBM (international conference on BioMass)

➤ Jurys de thèse

J'ai été invité comme examinateur à 3 jurys de thèse :

- I. AHMED HARED, Optimisation d'un procédé de Pyrolyse en Four Tournant. Application à la production de Charbons Actifs, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007) ;
- P. LAMARCHE, Contribution à l'étude de la gazéification étagée de biomasse en lit fixe ». Thèse de l'Université de Nantes (2011) ;
- E. GORDILLO, Etude des transferts de chaleur et de masse dans des procédés de vapogazéification de char de biomasse innovants (solaire - nucléaire). Thèse de l'université de la Rochelle (2011).

➤ **Expertise scientifique**

Depuis 2007, je suis sollicité chaque année pour l'expertise de projets soumis au programme de l'ANR : PNRB (Programme National de Recherche sur les Biocarburants), devenu BIOENERGIES par la suite.

J'ai également participé à l'évaluation de 3 projets des appels à proposition Bois Energie et Agrice lancés par l'ADEME entre 2002 et 2004.

II.4.2. Animation scientifique et technique

➤ **Club Gazéification**

Un club gazéification a été créé (début 2012) à l'initiative de Transferts LR, du CIRAD, et de TERREAL. L'objectif du groupe est de réfléchir aux applications possibles de la gazéification et d'identifier les actions conjointes industrie-laboratoire pour concrétiser ces applications. L'enjeu étant aussi de fédérer des acteurs de la gazéification (constructeurs, utilisateurs, producteurs de biomasse/déchet, centre de recherche) pour mettre en place une démonstration industrielle en Languedoc Roussillon.

➤ **Organisation de manifestations scientifiques et techniques**

J'ai coordonné l'organisation de 2 séminaires en Biomasse Energie :

- Technical seminar on staged gasification, Albi, 15-16 Septembre 2003.
- Forum régional sur la biomasse-énergie au Burkina Faso (2004), financé par l'AUF et la CE.

➤ **Mise en place du site WEB de l'UR Biomasse Energie**

En 2012, avec l'aide de notre assistante, j'ai proposé une refonte complète du site WEB de l'UR Biomasse Energie.

Aujourd'hui ce site a été fusionné avec celui de l'UR Bois tropicaux pour former le site de notre nouvelle unité de recherche BioWooEB (ur-biowooeb.cirad.fr)

➤ **Communications grand public**

J'ai participé à plusieurs actions de communications audiovisuelles grand public : Reportage TV pour France 3, France O, et M6 ; ainsi que la réalisation d'un film de 6 minutes présentant les activités de recherche du CIRAD en Biomasse Energie (visible sur notre site WEB et sur celui de BioenergieSud (Région Languedoc Roussillon)).

Je participe également tous les ans à l'organisation de la fête de la science.

III. Activités d'expertise

Les missions d'expertises pour lesquelles j'interviens correspondent en général à des commandes spécifiques d'industriels et peuvent se classer en 2 types d'activités :

- Analyses critiques de technologies existantes pour répondre à une application. Ici ce sont mon expertise technique et ma connaissance des technologies qui sont essentiellement sollicitées ;
- Evaluations techniques d'une technologie par la réalisation de campagnes de mesures sur site. Ce type d'étude mobilise un système d'échantillonnage/analyse sur site que nous avons spécifiquement développé dans ce but. Je ne mentionne ci-dessous que celles que j'ai effectivement réalisées ; d'autres sont menées par mes collègues, pour lesquelles j'ai davantage un rôle de conseil ;

Ces différentes expertises sont listées ci-dessous. Pour des raisons de confidentialité je ne peux mentionner ni l'ordonnateur ni le montant de la commande.

III.1. Analyses/revues critiques

- **Etude du potentiel de la gazéification** pour la valorisation de biomasse et déchets pour une application spécifique. 2009
- **Analyse des technologies** de gazéification pour la valorisation de biomasse. 2009.
- **Etat de l'art** des Procédés de gazéification. 2008. Evaluation de 30 technologies présélectionnées puis sélection de 3 constructeurs pour chaque application visée.
- **Evaluation** des technologies disponibles pour la production de biocarburants de deuxième génération pour un énergéticien sud américain, 2010.
- **Rapport ADEME** : Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'électricité, 2001.

III.2. Evaluations de procédés/technologies

- Evaluation d'une technologie de gazéification à lit ascendant, 2008.
- Evaluation d'une technologie de gazéification de résidu de café et balles de riz, 2006.
- Mesures et caractérisation des fumées de carbonisation en sortie de Fours industriels, 2003.
- Contrôle de performances d'une unité d'incinération des fumées de carbonisation, 2003.

IV. Responsabilité administrative et collective

IV.1. Animateur du thème "Génie des procédés Thermochimiques" / Directeur adjoint de l'UR

Dans l'ancienne UR Biomasse Energie, j'assurais depuis 2005 l'animation scientifique d'une des deux thématiques de Recherche, celle du Génie des Procédés énergétiques.

En 2006, le départ de notre directeur d'UR me positionne comme l'interlocuteur privilégié auprès des partenaires et des différents services internes du CIRAD et m'amène à amplifier mes activités d'animation et d'organisation.

Début 2013, l'UR BioWooEB a été créée par la fusion des UR Biomasse Energie et Bois tropicaux, soit un total de 40 agents. Notre nouvelle unité se structure en 4 thèmes de Recherche et je suis nommé animateur du thème 2 "génie des procédés thermochimiques" (une quinzaine d'agents) et deviens membre du comité de direction de l'Unité de Recherche. J'ai notamment coordonné la rédaction du projet scientifique de ce thème, déposé auprès de l'AERES en Octobre 2013.

IV.2. Mise en place de la plateforme Biomasse Energie

Le développement de la plateforme Biomasse Energie a été, depuis mon recrutement, une activité "fil rouge", nécessaire à la mise en place de mon programme de recherche et de ceux de mes nouveaux collègues recrutés. En 2011, le CIRAD a décidé d'investir sur fonds propres pour le réaménagement de la halle existante. Un budget de 300 000 € a été mobilisé à cet effet. La halle est ainsi passée de 220 à 600 m² de surface, et bénéficie d'équipements connexes plus performants en termes de sécurité et de fonctionnement. Elle accueille cinq réacteurs à échelle Pilote de torréfaction, pyrolyse, gazéification, et combustion. Un laboratoire d'analyse, une salle de préparation de la biomasse et une zone de stockage de la matière première ont également été aménagés à proximité. La nouvelle halle a fait l'objet d'une inauguration publique en juin 2012. Aujourd'hui la plateforme est une vitrine du CIRAD en Biomasse Energie et, grâce aux outils originaux de recherche installés, elle a permis à notre UR de se positionner comme un acteur français important dans cette thématique. J'ai piloté le développement et de cette plateforme avec l'aide précieuse d'un technicien spécifiquement recruté en 2004 pour m'assister dans cette tâche. Le technicien, devenu ingénieur, est aujourd'hui le responsable opérationnel de la plateforme.

IV.3. Représentation hors CIRAD

➤ GasNet : Réseau européen sur la Gazéification

De 2002 à 2006, j'ai été le représentant français de ce réseau, qui regroupait les principaux acteurs (chercheurs, industriels, politiques) de la gazéification en Europe. La participation à ce réseau a été un élément clé dans le positionnement stratégique du CIRAD dans la recherche européenne en Biomasse Energie.

➤ **Plateforme EcoTech'LR**

Notre unité de recherche est membre de la plateforme EcoTech'LR, reconnue grand plateau technique par la Région Languedoc Roussillon, et qui regroupe des unités de recherche de l'IRSTEA, de l'Ecole des Mines d'Alès, de l'INRA et du CIRAD dans le domaine de l'éco-conception pour les agro-ressources. J'en suis le représentant pour le CIRAD.

➤ **Ecole doctorale Energie et Environnement**

Notre unité de Recherche est laboratoire d'accueil de l'Ecole doctorale Energie et Environnement de l'Université de Perpignan (ED 305) : je suis le représentant de notre UR au conseil scientifique de cette ED.

V. Enseignement/formation

Durant mon doctorat, j'ai dispensé des Travaux Dirigés et des Travaux Pratiques aux étudiants de l'Ecole des Mines d'Albi pour un volume horaire total de 115 h (TD/27, TP/88).

Actuellement j'interviens annuellement dans plusieurs formations pour un volume horaire annuel d'une trentaine d'heures.

Par ailleurs j'ai participé à la mise en place de modules d'enseignement et de formation.

V.1. Enseignements dispensés annuellement

- **Ecole des Mines Paris**, Master EUREC (Energies renouvelables), Valorisation thermochimique de la biomasse, 6 h
- **Ecoles des Mines Albi**, Cours Ingénieur 3ème Année, Les technologies de Pyrolyse et Gazéification, 3h
- **Polytech Montpellier**, Les voies de valorisation thermochimique de la biomasse, 6 h.
- **AgroPariTech, Paris**, Master Renewable Energy Science and Technology , Thermochemical conversion, 6h
- **INP Grenoble**, Post Master Biorefinery: bioenergy, bioproducts & biomaterials, Gasification Processes, 6h

V.2. Mise en place de modules d'enseignement et de formation

- **Formation Professionnelle en Gazéification.** En partenariat avec l'Ecole des Mines d'Albi et le CEA, nous avons mis en place une formation spécialisée sur 3 jours destinée aux ingénieurs et chercheurs. Deux sessions ont été réalisées en 2011 et 2013, une nouvelle est planifiée en Juin 2014. J'interviens pour un volume horaire de 8 h.
- **Master Energies renouvelables** l'ENSMP (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris). Mise en place du module Biomasse (18 heure au total) en 2002, et coordination depuis.
- **Master CEWB (Clean Energy from Waste and Biomass)**, de l'Ecoles des Mines d'Albi. Mise en place et gestion de deux modules "Waste and Biomass" (40 h) et "Alternative conversion technologies" (40 heures), 2006. Master arrêté en 2008.

VI. Liste des publications scientifiques

VI.1. ACL – Articles dans des revues internationales à Comité de Lecture

- [ACL 14] G. Teixeira, **L. Van de steene**, A. Ponthieux, S. Salvador. *Prediction of the gasification kinetics of a single wood char particle from a limited set of parameters*, **Fuel**, 123: 194-204, **2014**.
- [ACL 13] M. Milhé, **L. Van de steene**, M. Haube, J.M. Commandré, G. Flamant. Autothermal and allothermal pyrolysis in a continuous fixed bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 102:111, **2013**.
- [ACL 12] J.P. Tagutchou, **L. Van de steene**, F.J. Escudero Sanz, S. Salvador. *Gasification of Wood Char in Single and Mixed Atmospheres of H₂O and CO₂*, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 35:13, 1266-1276, **2013**.
- [ACL 11] Teixeira G., **Van de Steene L.**, Martin E., Gelix F., Salvador S.. *Gasification of char from wood pellets and from wood chips: Textural properties and thermochemical conversion along a continuous fixed bed*. *Fuel*, 102 : 514-524. **2012**.
- [ACL 10] F. W. Fassinou, **L. Van de Steene**, K.B. Kamenan, S. Toure. Prediction of pyrolysis oils higher heating value with gas chromatography–mass spectrometry, *Fuel*, 96, pp 141-145, **2012**.
- [ACL 9] **L. Van de steene**, J.P. Tagutchou, F.J. Escudero Sanz, S. Salvador. *Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char-H₂O, char-CO₂, and char-O₂ reactions*, *Chemical Engineering Science*, 66, 4499–4509, **2011**.
- [ACL 8] W. F. Fassinou, **L. Van de steene**, S. Toure, E. Martin. *What correlation is appropriate to evaluate biodiesels and vegetable oils higher heating value (HHV)?* *Fuel*, 90, pp 3398-3403, **2011**.
- [ACL 7] **L. Van de steene**, JP Tagutchou, F. Mermoud, E. Martin, S. Salvador. *A new experimental continuous fixed bed reactor to characterise wood char gasification*, *Fuel*, 89, pp 3320–3329, **2010**.
- [ACL 6] W.F. Fassinou, **L. Van de steene**, S.Toure, G. Volle, P. Girard. *Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar*. *Fuel Processing Technology*, vol 90, pp 75-90, **2009**.
- [ACL 5] F. Golfier, **L. Van de steene**, S. Salvador, F. Mermoud, C. Otean, M.A. Bues. *Impact of peripheral fragmentation on the steam gasification of an isolated wood charcoal particle in a diffusion-controlled regime*, *Fuel*, vol 88, pp 1498-1503, **2009**.
- [ACL 4] F. Mermoud, S. Salvador, **L. Van de steene**, F. Golfier. *Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles*. *Fuel*, vol 85, pp 1473-1482, **2006**.
- [ACL 3] F. Mermoud, F. Golfier, S. Salvador, **L. Van de steene**, JL Dirion. *Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle*. *Combustion and Flame*, vol 145, pp 59-79, **2006**.
- [ACL 2] Commandre JM, Salvador S, **Van de Steene L**, Gadiou R. The formation and reduction of NO during the combustion of powdered petroleum coke - The case of cement plant precalciner conditions. *Combustion Science and Technology*. 177 (3). pp 579-611, **2005**.

- [ACL 1] **Van de steene L.**, Salvador S., Charnay G. *Controlling powdered fuel combustion at low temperature in a new entrained flow reactor*, Combustion Science and Technology, vol.159, pp 255-279, **2000**.

VI.2. ACLS – Article soumis

- ACLS [1] Daouk E., **Van de Steene L.**, Paviet F., Salvador S. *Factors influencing the oxidative pyrolysis of a large wood particle*, soumis à Fuel, **2014**.

VI.3. ARF –Articles dans des revues françaises à comité de lecture

- [ARF 6] Broust F., Girard P., **Van de steene L.** *Les biocarburants de deuxième génération*, Technique pour l'Ingénieur, RE110. 10-**2013**.
- [ARF 5] Benoist A., Broust F., Helias A., **Van de steene L.**, *Enjeux environnementaux du développement des biocarburants liquides pour le transport*, Science Eaux et Territoires, n°7, **2012**.
- [ARF 4] **Van de steene L.**, Commandré JM, Salvador S, Martin E. *Gazéification en lit fixe continu : Caractérisation d'un nouveau réacteur expérimental*, Sud Science et Technologie, 2Ie, (18), **2009**.
- [ARF 3] **Van de Steene L.**, Pinta F., Alphonsine M., Martin E., Valette J. *Gazéification étagée de plaquette forestière : test et caractérisation d'un réacteur pilote de 75 kWth*, Sud Science et Technologie, 2Ie, (18), **2009**.
- [ARF 2] **Van de steene L.**, Girard P. *Le point sur la gazéification de la biomasse*, Revue Bois-Energie, n°1/2003, pp 25-28, **2003**.
- [ARF 1] Girard P., Pinta F., **Van de steene L.** *Valorisation énergétique des sous-produits de scieries*, Bois et Forêts des Tropiques, n°277, **2003**.

VI.4. CAI – Congrès internationaux avec actes

- [CAI 24] Milhe M., Dufourny A., **Van de Steene L.**, Commandre J.M., Martin E. 2011. *Two-stage gasification: fine characterisation of wood chips pyrolysis step in a continuous fixed bed reactor*. International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS), Vienne, Autriche, 30 août - 1er septembre **2011**.
- [CAI 23] G. Teixeira, **L. Van de steene**, S. Salvador, J.L. Dirion, E. Martin . *To the description and the optimisation of a continuous wood char bed gasification reactor*. 18th European biomass conference and exhibition. Lyon, France, 3-7 May **2010**.
- [CAI 22] Paula-Oliveira A., Brammer J., **Van de Steene L.** *Experimental study of a downdraft char gasifier: variation of temperature and gas concentration in the radial and longitudinal directions*. 18th European biomass conference and exhibition. Lyon, France, 3-7 May **2010**.

- [CAI 21] Texeira, G., **Van de steene L.**, Salvador S, Martin E. *Fixed bed gasification of wood char: Thermal, chemical and mechanical characterisation*, 1st International Conference on Polygeneration Strategies, Vienna, Austria 1-4 September **2009**.
- [CAI 20] **Van de Steene L.**, Pinta F., Alphonsine M., Martin E., Valette J. *Gazéification étagée de plaquette forestière : test et caractérisation d'un réacteur pilote de 75 kWth*, Conférence Internationale sur la Valorisation des Déchets et de la Biomasse Résiduelle dans les Pays en Développement, Ouagadougou, Burkina Faso, 9-11 Juillet **2009**.
- [CAI 19] **Van de steene L**, Commandré JM, Salvador* S, Martin E. *Gazéification en lit fixe continu : Caractérisation d'un nouveau réacteur expérimental*, Conférence Internationale sur la Valorisation des Déchets et de la Biomasse Résiduelle dans les Pays en Développement, Ouagadougou, Burkina Faso, 9-11 Juillet **2009**.
- [CAI 18] **Commandre J.M., Rousset P., Van de Steene L., Broust F.** *Torrefaction of biomass: Influence of operating conditions on products*. 17th European Biomass Conference : from research to industry and markets. Proceedings of the International Conference, Hamburg, Germany, 29 June - 3 July 2009.
- [CAI 17] W.F. Fassinou, **L. Van de steene**, G. Volle, E. Martin, P. Girard, S.Toure. *Parametric pyrolysis experiments on a two-stage gasifier*, 16th European Biomass Conference & Exhibition From research to Industry and Markets. Valencia, Spain, 02-06 June 2008.
- [CAI 16] Tagutchou J.P., **Van de steene L.**, Salvador S., Golfier F., Martin E, Mermoud F. *Fixed bed gasification of wood char: Thermal, chemical and mechanical characterisation*. Eurotherm seminar n°81. Reactive heat transfer in porous media. Albi, France. 4-6 June 2007.
- [CAI 15] W.F. Fassinou, **L. Van de Steene**, E. Martin, F. Broust, J.S. Tegljbjærg, Hoang-Luong Pham. *Char quality and tar formation interdependence: First experiment in a new two-stage gasifier*. 14th European biomass Conference & Exhibition for Energy, Industry and Climate protection, Paris, France, 17-21 Oct. 2005.
- [CAI 14] Mermoud F., **Van de steene L.**, Salvador S., Martin E., Tagutchou JP., Girard P. *A new Continuous Fixed Bed Reactor to study wood char gasification*. . 14th European biomass Conference & Exhibition for Energy, Industry and Climate protection, Paris, France, 17-21 Oct. 2005.
- [CAI 13] K. Bru, J. Blin, F. Broust, **L. Van de Steene**, G. Volle. *Catalytic pyrolysis of impregnated biomass*. 14th European biomass Conference & Exhibition for Energy, Industry and Climate protection, Paris, France, 17-21 Oct. 2005.
- [CAI 12] F. Mermoud., F. Golfier, **L. Van de Steene.**, S. Salvador., P. Girard - *Factors influencing wood char gasification at macro-particle scale* -2nd World Biomass Conference and Exhibition - Rome – Italy ,10-14 May 2004.
- [CAI 11] **L. Van de Steene.**, F. Mermoud., P. Girard. *Multi agricultural fuelled staged gasifier with dry gas cleaning* - 2nd World Biomass Conference and Exhibition - , Rome - Italy ,10-14 May 2004.
- [CAI 10] F. Golfier, F. Mermoud, S. Salvador, J.L. Dirion and **L. Van de Steene**. *Preliminary pore-scale study for the macro-scale model development of a fixed bed gasifier and comparison with experiments (topic 2)* - 2nd World Biomass Conference and Exhibition - , Rome – Italy, 10-14 May 2004.

- [CAI 9] M. W. Fock, L.Tobiasen, S. Salvador, S. Lecomte, **L. Van de Steene**. *Heat and Mass Balance Process Model of the LIFT-OFF Biomass Gasification CHP Plant* - 2nd World Biomass Conference and Exhibition - Rome - Italy , 10-14 May 2004.
- [CAI 8] **Van de steene L.**, Salvador S., Napoli A. *Rice husk, straw and bark behaviour during combustion, pyrolysis and gasification : Fundamental study*. 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate protection, Amsterdam RAI International, The Netherland, 17-21 June 2002.
- [CAI 7] **Van de steene L.**, Salvador S., Girard P. *Kinetics of Rice husk, Straw and Bark Gasification*. Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste – Expert meeting, Strasbourg, France, 30 sept.-1 oct. 2002.
- [CAI 6] **Van de steene L.**, Girard P., Bensakhria A., Antonini G., Koch T. *Clean biomass staged gasifier based on new tar cracking and ash slagging technics for efficient CHP generation*. 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate protection, Amsterdam RAI International, The Netherland, 17-21 June 2002.
- [CAI 5] A.Napoli, **L. Van de Steene**, P. Rousset, P. Girard. *Pressured pyrolysis of wood for high quality charcoal production*. 1st International congress on biomass for metal production & electricity generation, Belo Horizonte Brasil, October 2001.
- [CAI 4] A.Napoli, **L. Van de Steene**, S.Salvador. *Rice Husk, straw and bark behaviour during gasification : experimental approach*. 1st International congress on biomass for metal production & electricity generation, Belo Horizonte Brasil, October 2001.
- [CAI 3] A.Napoli, **L. Van de Steene**, P. Rousset, P. Girard, C. Bedrossian. *CML Technology: improved charcoal production with gas treatment and process control command unit*. 1st International congress on biomass for metal production & electricity generation, Belo Horizonte Brasil, October 2001.
- [CAI 2] **Van de steene L.**, Commandré J.M, Salvador S., Charnay G. *The combustion of powdered solid fuel at low temperature : Laboratory experiment and modelling*. 28th International Symposium on Combustion, Edinburgh, Scotland, 30th July-4th August 2000.
- [CAI 1] **Van de steene L.**, Charnay G., Salvador S., *Combustion of powdered solid fuels in drop tube furnace: parametric study*, International flame research foundation, Guernsey islands, 29-30 october 1998.

VI.5. CAN – Congrès nationaux avec actes

- [CAN 2] F. Golfier, F. Mermoud, S. Salvador, J.L. Dirion, **L. Van de Steene**. *Etude préliminaire à l'échelle du pore en vue du développement d'un modèle macroscopique d'un gazogène en lit fixe et comparaison avec les expériences* - Congrès Français de Thermique, SFT 2004, Presqu'île de Giens, 25-28 mai 2004
- [CAN 1] **Van de steene L.**, Charnay G., Salvador S. *Combustion propre de particules solides : caractérisation expérimentale d'un réacteur modèle*, SFT Thermique et Environnement, Marseille, France, Elsevier, pp. 275-279, 5-7 Mai 1998.

VI.6. CSA – Congrès sans actes ou sans comité de lecture

- [CSA 5] **L. Van de steene**, F. Broust, W.F. Fassinou, E. Martin, A. Guyot, D.Amrine, C.Picon, B.Ferrand, E. Weiland, I. Lopez, A. Lao, S. Amposta. *Use of gasification syngas for manufacturing clay bricks and tiles: Feasability study on a pilot scale*. 21st European biomass conference and exhibition., Copenhagen, 3-7 June **2013**.
- [CSA 4] **Van de steene L.** *Low temperature combustion of isolated coal particle*. Workshop on Clean Coal Technology. Hanoi University of Technology, Vietnam, 29-30 September **2005**.
- [CSA 3] **Van de steene L.**, Girard P., Napoli A., Girard P. *Rice husk, straw and bark behaviour during combustion, pyrolysis and gasification : Fundamental study*. IUFRO-all Division 5 Conference, Rotorua, New Zealand, 11-15 March **2003**.
- [CSA 2] Girard P., **Van de Steene L.**, Benzakhria A., Antonini G. *Development of a new type of pyrolysis reactor adapted to small particles*. IUFRO-all Division 5 Conference, Rotorua, New Zealand, 11-15 March **2003**.
- [CSA 1] **Van de steene L.**, Charnay G., Salvador S. *Valorisation énergétique de combustibles difficiles : Application aux précalcinateurs de cimenterie*. 1^{er} Congrès des Ecoles des Mines, **1997**.

VI.7. Brevet

- [BR 1] P. Girard, **L. Van de steene**, G. Antonini, A. Bensakhria, T. Koch, *Novel biomass gasification process, and apparatus, and their applications*. Ref : EP n° 01401176.1, Propriétaire : CIRAD ; Mars **2001**.

Chapitre I

Contexte, problématique industrielle et positionnement scientifique

I. Contexte et problématique industrielle

Si le 20^{ème} siècle a été le théâtre de la croissance du pétrole en tant que principale source d'énergie, le 21^{ème} siècle devrait faire entrer en scène un nouveau mix énergétique composé d'une part importante d'énergies renouvelables, avec une place de choix pour les bioénergies. Les enjeux de la transition vers les bioénergies ne sont plus à démontrer : ils sont environnementaux, énergétiques, économiques et sociaux, et géopolitiques. Les bioénergies représentent aussi une opportunité nouvelle de développement pour les pays du sud, qui justifient le positionnement du Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) sur cette thématique depuis plus de 20 ans.

Parmi les différentes voies énergétiques, la gazéification est particulièrement intéressante car elle permet la valorisation de la biomasse dite ligno-cellulosique en trois types d'énergies :

- en chaleur, après combustion en chaudière ou foyer, via un brûleur à gaz ;
- en électricité via un moteur ou une turbine à gaz, ou dans le futur via une pile à combustible ;
- en biocarburants liquides ou gazeux via un réacteur de synthèse.

I.1. Qu'est ce que la gazéification ?

La gazéification permet de transformer, en présence d'un gaz réactif (air, O₂ ou H₂O), un combustible solide en un gaz combustible composé d'hydrogène et de monoxyde de carbone, et dans une moindre mesure d'hydrocarbures légers (CH₄, C₂H₄, C₂H₆).

La gazéification met en jeu un ensemble de transformations thermochimiques (figure 1). Après séchage, la biomasse passe par une étape de pyrolyse où elle est convertie en composés hydrocarbonés gazeux (matières volatiles) et en résidu carboné (charbon). Ensuite, les matières volatiles subissent diverses réactions de craquage homogène et de reformage à la vapeur qui produisent de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Le charbon est gazéifié par des réactions hétérogènes aux cours desquelles le carbone réagit principalement avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone pour produire à nouveau de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. En sortie du réacteur de gazéification, ce gaz, appelé "gaz de synthèse", contient également de l'azote, du dioxyde de carbone, des hydrocarbures légers (CH₄, C₂H₄, C₂H₆), et des composés indésirables tels que les goudrons et les inorganiques, dans des proportions variables. La composition du gaz de synthèse (tableau 1) dépend principalement de la nature du gaz oxydant (air, oxygène, vapeur d'eau) et du type de technologie. Pour la plupart des utilisations, le gaz produit doit être épuré afin d'éliminer les particules, les goudrons et les autres polluants éventuellement présents (composés chlorés, soufrés, azotés et alcalins). De plus, la présence d'un agent oxydant (air ou oxygène) dans les réacteurs dits "autothermiques" permet d'apporter, par combustion partielle de la biomasse, l'énergie nécessaire au séchage, au préchauffage

des réactifs et réactants, et aux réactions endothermiques de reformage et de gazéification du charbon. Dans les procédés dits "allothermiques", l'énergie provient d'une source externe. Les différentes réactions se produisent soit dans un seul réacteur, soit dans des réacteurs distincts ; elles peuvent avoir lieu de façon consécutive ou simultanée suivant les technologies utilisées.

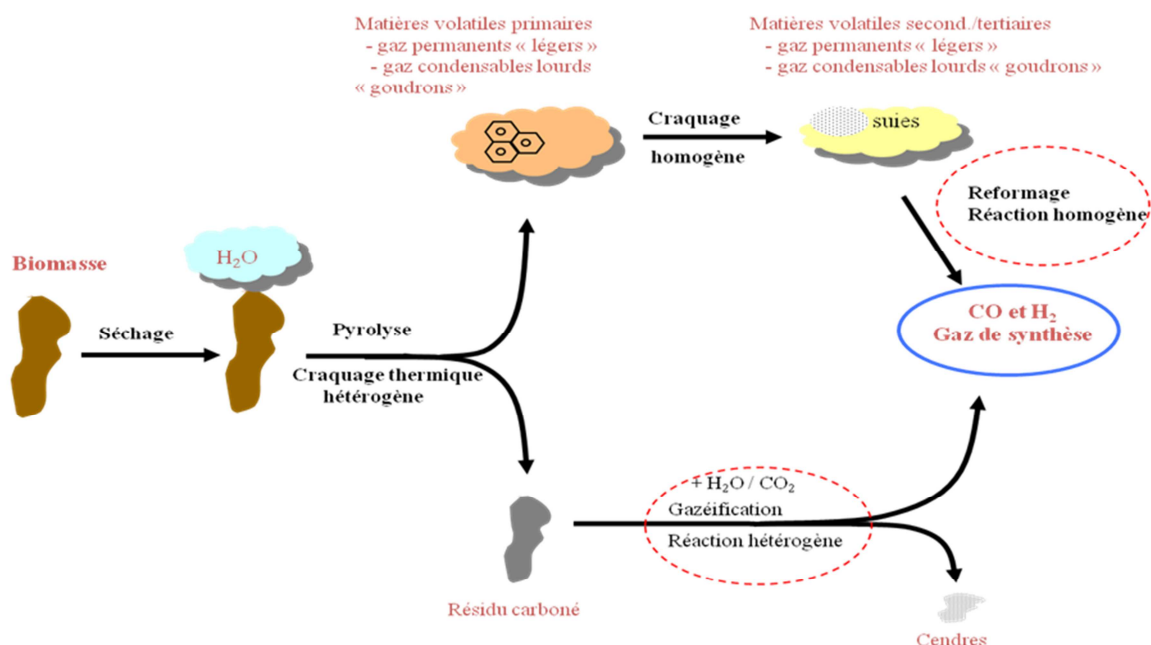


Figure 1 : schéma global simplifié des différentes transformations mises en jeu dans un procédé de gazéification (d'après S. Salvador)

	Lit fixe contre-courant (B&W Volund, Harboore)	Lit fluidisé dense (Foster Wheeler, Varnamo)	Double lit fluidisé (DFB, Gussing)	Lit entraîné (Choren)
Agent oxydant	Air	air	vapeur d'eau	oxygène
H ₂ (% vol)	19	9,5-12	35-45	34,6
CO (% vol)	22,8	16-19	20-30	38,3
CO ₂ (% vol)	11,9	14,4-17,5	15-25	23,5
CH ₄ (% vol)	5,3	48-52	8-12	0,4
N ₂ (% vol)	40,7	5,8-7,5	3-5	1,8
Goudrons (g/Nm ³)	80	9,5 – 12,7	1,5 – 4,5	< 0,001

Tableau 1 : Quelques exemples de composition du gaz issu de procédés de gazéification [2, 3]

I.2. Quelles technologies existent ?

Les technologies de gazéification [1,2] se déclinent en trois catégories :

- Les réacteurs à lits fixes, dans lesquels la biomasse forme un lit de particules qui se déplace verticalement par gravité dans le réacteur. On distingue les lits fixes à contre-courant de ceux à co-courant selon que l'écoulement gazeux est ascendant (updraft) ou descendant (downdraft).
- Les réacteurs à lits fluidisés, qui peuvent être de type denses (bouillonnants) ou circulants selon la vitesse de fluidisation.

- Les réacteurs à flux entraîné, dans lesquels la gazéification est opérée en présence d'oxygène afin d'atteindre des températures de réaction très élevées (~ 1500°C). Le solide, finement broyé, est rapidement transporté à travers le réacteur par l'écoulement gazeux réactif.

Le choix d'un type de réacteur se fait selon plusieurs critères. On peut citer :

- *La puissance thermique de l'installation* : les procédés à lit fixe sont techniquement difficilement extrapolables au-dessus de 2 MWth, tandis que la complexité des procédés à lit fluidisé implique une puissance supérieure à 10 MWth pour une rentabilité acceptable. Les lits entraînés ne sont crédibles économiquement que pour des puissances générées très importantes (>100 MWth)
- *La nature de la biomasse* : chaque type de réacteur impose des contraintes vis à vis des propriétés de la matière première entrante en termes de granulométrie, densité, humidité, ... (tableau 2). Par exemple les lit fixes requièrent des particules relativement grossières et tolèrent une certaine teneur en eau de la biomasse alors que les réacteurs à flux entraîné exigent une granulométrie inférieure au mm et un produit entrant sec.
- *L'application en aval* impose naturellement des exigences vis-à-vis de la qualité du gaz de synthèse en termes de composition, et de teneurs en goudrons, poussières et autres produites indésirables (tableau 3). Une pression totale élevée peut également être un critère de choix, notamment pour réduire la taille des réacteurs et/ou si la valorisation en aval requiert un certain niveau, comme c'est le cas pour les turbines à gaz ou les réacteurs de synthèse.

Type de procédé	Co-courant	Contre-courant	Lit fluidisé	Lit entraîné
Granulométrie (mm)	20-100	5-100	1-10	< 1
Humidité (%wb)	< 15-20	< 50	< 40	< 15
Cendres (% db)	< 5	< 15	< 20	< 20
Point fusion cendres (°C)	> 1250	> 1000	> 1000	> 1250
Densité (kg/m³)	> 500	> 400	> 100	> 400

Tableau 2 : Contraintes des différents réacteurs sur les propriétés de la biomasse

Applications	Goudrons Mg/Nm³	Particules Mg/Nm³	Alkalins Mg/Nm³	Ammoniaque (Mg/Nm³)	Chlorures Mg/Nm³	Sulphures Mg/Nm³
Moteur gaz	< 50	<50	<1	<50	<10	<100
Turbine gaz	< 5	< 30	~ ppmv			
Synthèse Fisher Tropsch / Méthanol	< 1	< 0.02	~ ppmv			
Pile à combustible	< 1	~ ppmv				

Tableau 3 : Valeurs limites des polluants dans les gaz en fonction des applications

I.3. Développement industriel : où en est-on ?

Depuis 2000, la gazéification connaît un regain d'intérêt très fort en raison de son potentiel pour des applications biocarburants et draine ainsi de nombreux acteurs industriels de la gazéification de charbon/déchets et de la filière carburant. Néanmoins, les seules installations de gazéification de biomasse de référence en fonctionnement aujourd'hui concernent des applications thermiques ou en cogénération.

De nombreux constructeurs ont confirmé le potentiel de leurs technologies en accumulant des heures de fonctionnement. Ces acteurs sont positionnés aujourd'hui sur trois marchés principalement :

- La cogénération décentralisée de petite puissance (quelques centaines de kWe).
- La cogénération de taille moyenne (inférieure à 10 MWe). La gazéification est ici plus intéressante que la combustion car elle présente des rendements électriques plus élevés. La technologie DFB (Dual Fluidized Bed) développée par Repotec reste la référence aujourd'hui pour cette application.
- La production de biocarburants, pour laquelle des installations de grande taille sont envisagées, fait l'objet de développements et de projets importants. En France, le projet BioTfuel constitue un programme ambitieux de R&D qui vise à développer et mettre sur le marché une chaîne complète de procédés permettant de produire du bio-gazole et du bio-kérosène de seconde génération. Il associe les partenaires Axens, CEA, IFP En, Sofiprotéol, ThyssenKrupp Uhde, et Total. Par ailleurs, une attention importante est portée aujourd'hui à la production de Gaz Naturel de Synthèse (GNS). On peut citer en référence l'usine à Göteborg (Suède) en construction dans le cadre du projet GoBiGas, qui produira dans un premier temps 20 MW de GNS, puis 80 dans une deuxième phase. En France, le projet GAYA porté par GDF SUEZ vise également cette application.

En ce qui concerne la production d'électricité à plus grande échelle, les espoirs mis dans la GICC (Gazéification Intégrée à un Cycle Combiné) pendant les années 90 ont déçus. En effet, si la faisabilité technique a été démontrée à Värnamo (Suède), ce n'est pas le cas de celle économique.

De façon générale, sur le plan technologique, les améliorations sont notoires dans l'automatisation et l'industrialisation des systèmes, en particulier pour les petites puissances où l'époque de l'artisanat est révolue. Les efforts récents ont particulièrement visé l'amélioration des performances, des impacts environnementaux et de la fiabilité des installations. Dans le traitement des gaz, des systèmes de lavage ou de craquage catalytique se sont développés et sont aujourd'hui au stade de la validation. Au niveau des systèmes d'alimentation, il n'y a pas d'améliorations notoires, mais on observe cependant un intérêt récent très fort porté à la préparation et au conditionnement de la biomasse par densification, torréfaction, ou encore pyrolyse flash. De nombreux projets de mise en place de filières de conditionnement se sont développés naturellement au regard des contraintes économiques posées par la filière biocarburant et liées à l'approvisionnement en biomasse de grandes unités centralisées.

Au niveau des technologies sont apparues de nombreuses variantes à celles décrites ci-dessus. En particulier, les technologies dites étagées ont démontré leur potentiel aussi bien pour les procédés à lit fixe que ceux à lit fluidisé. On peut citer comme des références le procédé à double lit fluidisé de Repotec (Güssing, Autriche) ou celui à lits fixes étagés de Xylowatt (Belgique) dont les performances et la fiabilité technique ont été validées sur des installations de cogénération de petites et moyennes puissances. Dans ces cas là, l'étagement des réactions de pyrolyse et d'oxydations/reformages des gaz présente de nombreux avantages et en particulier celui de produire un gaz de qualité supérieure, en termes de pouvoir calorifique et/ou de teneur en goudrons, à celle atteinte avec les technologies mono-étages.

II. Positionnement industriel et enjeux scientifiques

II.1. Les procédés de gazéification étagée

La mission du CIRAD de contribuer au développement des pays du Sud a été l'élément déterminant dans le positionnement industriel de l'unité BioWooEB. Ainsi l'électrification rurale décentralisée par gazéification de biomasse est un outil de développement et de lutte contre la pauvreté dont la mise en place sur le terrain constitue l'enjeu final de nos recherches.

Ce positionnement nous a orientés vers les technologies à lit fixe co-courant connues pour leur simplicité et robustesse et adaptées aux unités de productions d'électricité de petites puissances. Cependant, les technologies actuelles installées dans les pays du sud ne permettent pas en tout état de causes de produire un gaz de synthèse de qualité satisfaisante. Ainsi des problèmes environnementaux liés à la gestion des effluents issus des systèmes de lavage viennent se rajouter au manque de fiabilité des solutions proposées.

Le CIRAD a fait le choix de la technologie à lit fixe étagé, une variante de celle à lit fixe co-courant, et a contribué à son optimisation depuis plus de 15 ans. Les travaux ont été menés en particulier en partenariat avec deux constructeurs de ce type de technologie : TKE (Thomas Koch Energi, Danemark), et plus récemment Xylowatt (Belgique). La figure 2 présente les schémas de principe des deux types de réacteurs étagés. Dans les deux cas, les étapes de pyrolyse, oxydation/reformage des matières volatiles, et gazéification du char ont lieu dans 3 zones et 2 réacteurs distincts. A noter que le réacteur CIRAD (a) est très proche dans le principe du procédé Viking de DTU (Danish Technical University) (100 kWth), et de celui de TKE (Dk) (400 kWth).

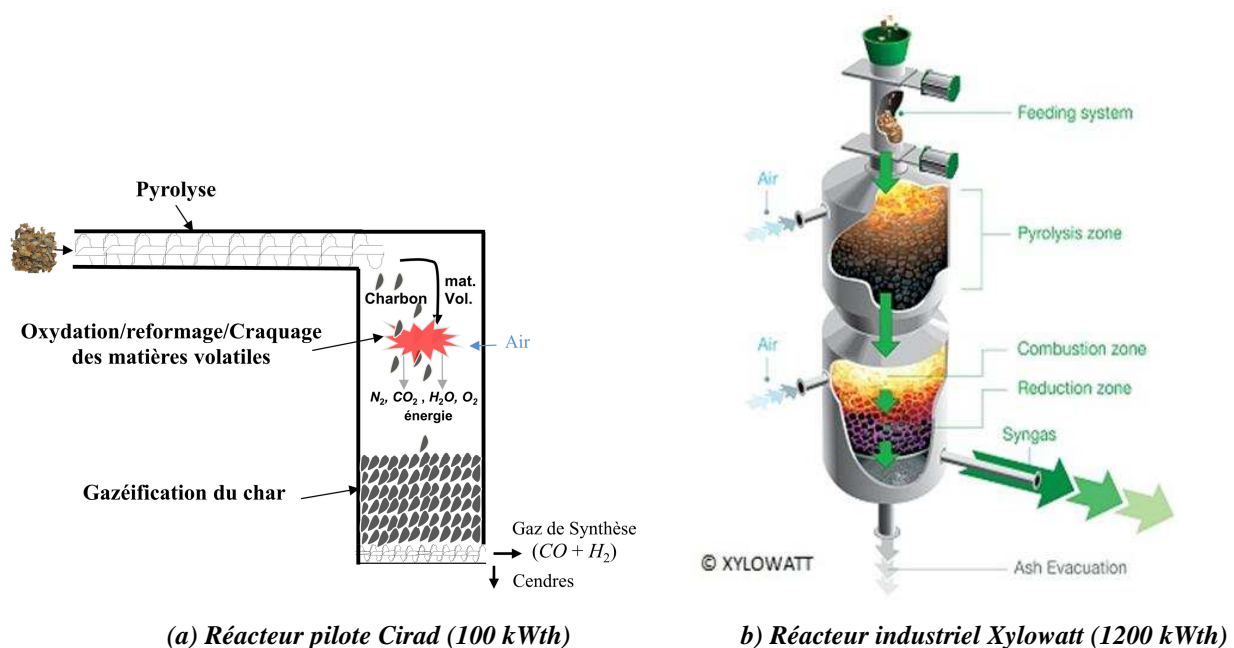


Figure 2 : Les réacteurs de gazéification étagés à l'étude.

La différence principale entre ces deux technologies (figure 2) vient de l'étape de pyrolyse. Dans le réacteur Cirad, elle a un fonctionnement allothermique (l'apport thermique se fait à la paroi), et le solide est transporté par une vis sans fin. Dans le réacteur Xylowatt, la pyrolyse a un fonctionnement autothermique grâce à l'injection d'air en partie haute qui provoque une oxydation partielle de la biomasse. Le solide forme un lit fixe et se déplace par gravité.

Dans les deux cas, la température finale de pyrolyse est comprise entre 400 et 600°C et le char produit tombe dans le second réacteur pour constituer un lit de charbon. Dans la zone d'oxydation, les matières volatiles sont en grande partie oxydées (injection d'air) pour produire l'énergie nécessaire au procédé. Dans la zone de gazéification, les gaz chauds traversent le lit de char à une température d'entrée de l'ordre de 1000-1100°C. Le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau présents dans le gaz d'attaque résultent des étapes de séchage, de pyrolyse et d'oxydation. Leurs teneurs importantes favorisent les deux réactions hétérogènes principales de la gazéification : la vapogazéification et la réaction de Boudouard, qui permettent la conversion du carbone du char en monoxyde de carbone et hydrogène. Le résidu solide (carbone non converti et cendres) est évacué en bas du réacteur.

II.2. Les enjeux industriels

L'atout majeur de cette technologie est qu'elle garantit une teneur en goudrons dans le gaz produit très faible ($< 20\text{-}30 \text{ mg.Nm}^{-3}$). En effet, les hautes températures, supérieures à 1200°C dans la zone d'oxydation, favorisent la conversion des goudrons par oxydation, craquage thermique, et reformage. Cet aspect est essentiel d'un point de vue industriel car il permet de simplifier l'étape d'épuration du gaz nécessaire avant sa valorisation en moteurs ou brûleurs.

Certaines de ces technologies ont atteint une maturité commerciale dans des conditions de fonctionnement restreintes, mais la dissémination à grande échelle pèche. En effet, l'industrialisation impose des garanties de performances et de fiabilité, et nécessite des simplifications et optimisations pour en réduire les coûts de production et de maintenance. Ces exigences trouvent des réponses de façon empirique dans l'expérience industrielle acquises par les constructeurs à chaque nouveau prototype installé. Mais il apparaît évident aujourd'hui que des lacunes existent dans la connaissance et la maîtrise du comportement du réacteur, qui pénalisent son fonctionnement et sa conception optimisée. Ainsi la dissémination de manière significative de ces technologies nécessite des travaux de R&D afin de lever certains verrous qui freinent aujourd'hui leur développement sur le marché de l'énergie. On peut citer en particulier :

- le manque de souplesse vis-à-vis de la biomasse entrante. La granulométrie, la densité, ou encore l'humidité sont autant de propriétés qui bloquent la valorisation de biomasse de grand intérêt économique ;
- le rendement de la conversion du carbone en gaz combustible, est dans les meilleurs procédés compris entre 95 et 98% ;
- le changement d'échelle est aujourd'hui une nécessité pour répondre à certaines applications ;
- la fiabilité du fonctionnement du réacteur, pour lequel des disponibilités d'au minimum 7500 heures par an sont réclamées par les clients.

II.3. Positionnement et enjeux scientifiques

La zone de gazéification, dans laquelle le charbon est converti en hydrogène et monoxyde de carbone, joue un rôle clef dans l'optimisation et le pilotage des procédés industriels. La majorité des travaux menés portent sur le procédé global [4-9] et peu d'auteurs se sont focalisés spécifiquement sur cette zone du procédé [9].

Ce mémoire présente les travaux de recherche menés depuis plus de 10 ans sur la compréhension de l'étape de gazéification du charbon en lit fixe continu dans les procédés étagé.

Cette étape complexe se caractérise par l'écoulement d'un gaz à travers un milieu poreux réactif en mouvement (figure 3). Lorsque les niveaux de température sont suffisants (800-1100°C), le gaz réactif (CO_2 , H_2O , O_2) réagit avec le lit de charbon, selon des réactions hétérogènes, pour produire un gaz combustible constitué essentiellement d'hydrogène et monoxyde de carbone. Des réactions homogènes sont également mises en jeu et en particulier celle du gaz à l'eau (Water Gas Shift) qui influence la composition finale du gaz de synthèse. L'accomplissement de ces réactions globalement endothermiques induit le long du lit une chute de la température et des débits massiques des réactifs gazeux et du carbone solide, et une augmentation des quantités de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Les profils de ces grandeurs physiques au sein du lit sont contrôlés par les réactions chimiques d'une part et les mécanismes de transferts thermique et massique d'autre part. Par ailleurs, les écoulements du solide et du flux gazeux interviennent également dans la transformation globale du charbon de part leurs impacts sur les transferts gaz/solide et sur les temps de séjour. A cette complexité s'ajoute le phénomène de tassement du lit de charbon qui dépend du régime de conversion du charbon et de phénomènes mécaniques. Il se traduit par une baisse de la vitesse de déplacement du charbon et influence le temps de séjour du charbon, l'écoulement du gaz, et les échanges gaz/solide.

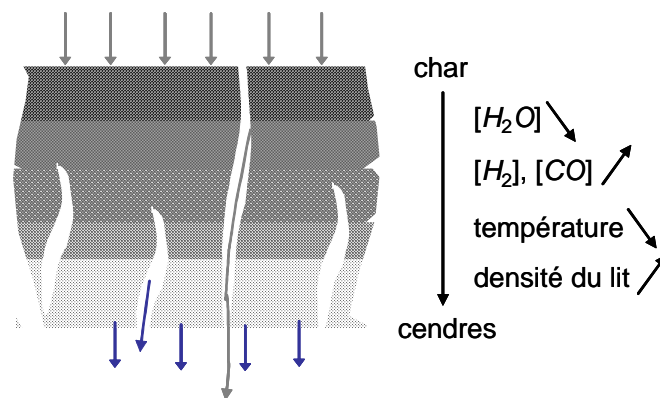


Figure 3 : Schéma simplifié d'un lit fixe continu à co-courant en cours de gazéification

Notre vision des problèmes rencontrés dans les procédés industriels s'arrête à des observations "macroscopiques", comme l'augmentation de la perte de charge à travers le lit, ou la diminution du taux de conversion des résidus solides mesuré en sortie, ou encore une augmentation soudaine de la teneur en goudrons. Ainsi, accéder à une meilleure connaissance de la cause de ces problèmes pour pouvoir y apporter des solutions techniques constitue un enjeu scientifique majeur.

Dans ce contexte, **les objectifs scientifiques** de nos travaux sont précisément de répondre à certaines interrogations concernant :

- *L'impact de la température et de la nature de l'atmosphère réactive sur la gazéification dans les réacteurs à lit fixe.*

Ces grandeurs sont des paramètres essentiels d'optimisation du procédé qui contrôlent la conversion du carbone et la nature du gaz de synthèse.

- *La localisation des différentes zones réactives*

L'optimisation de la transformation en terme de conversion du carbone solide nécessite l'identification des zones où se produisent les différentes réactions, et la localisation des points froids ou chauds éventuels. En particulier, la gazéification du char – endothermique – refroidit le lit, alors que la combustion d'une partie du carbone du lit apporte elle de l'énergie au système. Les expériences sur notre réacteur pilote de gazéification à lit fixe contribueront à cette identification grâce par exemple à l'observation des profils de température, de composition des gaz ou et de conversion au sein du lit.

- *La détermination des contributions des principales réactions sur la consommation et la production de matière et de chaleur*

Dans nos conditions opératoires l'impact de chaque réaction sur la conversion du carbone et la production du gaz n'est pas connu. La mise en place d'une métrologie fine de quantification des flux massiques et thermiques en entrée et sortie du réacteur permettra de dresser des bilans de matière et d'énergie précis et nécessaires pour mieux appréhender le rôle de chacune des réactions chimiques.

- *Les mécanismes liés au tassement du lit*

Le phénomène de tassement du lit de charbon, qui se traduit par une diminution de la vitesse de déplacement des particules, joue un rôle essentiel sur le temps de séjour du charbon dans le réacteur, sur sa conversion, ainsi que sur la perte de charge induite par le lit fixe.

- *Le comportement des biomasses à fortes densités*

Le passage à des granulés va influencer significativement le comportement du lit. L'augmentation significative de la densité de la matière première doit être regardée tant d'un point de vue mécanique à l'échelle du lit que sur des aspects réactionnels à l'échelle de la particule.

- *La description des phénomènes mis en jeu à l'échelle du lit*

La prise en compte des termes sources réactionnels et du tassement du lit reste des points délicats dans le développement des modèles numériques actuels. Une approche semi-empirique, basée sur des expérimentations originales, permettra de proposer un modèle de description représentatif des phénomènes observés.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons mis en place une méthodologie qui s'appuie sur des outils expérimentaux et numériques spécifiquement développés pour ce projet et qui sont présentés dans la suite de ce manuscrit.

Par ailleurs et comme nous l'avons vu précédemment, le domaine d'étude considéré est complexe. Ainsi il a été nécessaire de considérer deux échelles d'observation : celle de la particule isolée et celle du lit fixe de particules (figure 4).

L'objectif final de *l'étude à l'échelle de la particule* était de développer un modèle prédictif de la cinétique de conversion d'une particule afin de pouvoir l'intégrer dans le modèle de lit. L'enjeu était donc d'arriver à observer précisément le comportement thermochimique et mécanique de la particule pour proposer des simplifications pertinentes du modèle prédictif pour le passage à l'échelle du lit fixe de particules.

Ainsi l'étude à l'échelle de la particule visait plusieurs sous-objectifs :

- La détermination de la vitesse de conversion d'une particule lors de sa gazéification et l'étude de l'influence des conditions opératoires (températures, nature de l'atmosphère réactive), et de la nature et granulométrie du charbon ;
- La description précise des phénomènes mis en jeu et leur prise en compte dans un modèle numérique ;
- Le choix d'un modèle cinétique et la détermination des constantes cinétiques intrinsèques de la gazéification dans différentes atmosphères ;
- L'observation des couplages entre les réactions chimiques, les transferts thermiques et massiques et l'évolution morphologique de la structure poreuse ;
- La mise en place d'un modèle numérique simplifié de vitesse de conversion capable de fournir au modèle de lit les termes sources réactionnels en fonction des paramètres influents.

Le passage à l'échelle du lit fixe était bien sûr indispensable pour répondre aux objectifs scientifiques du projet. En particulier, au regard de l'absence de données expérimentales spécifiques dans ce domaine d'étude, l'approche expérimentale s'est avérée essentielle.

Les études à ces deux échelles d'observation sont présentées dans les deux chapitres qui suivent.

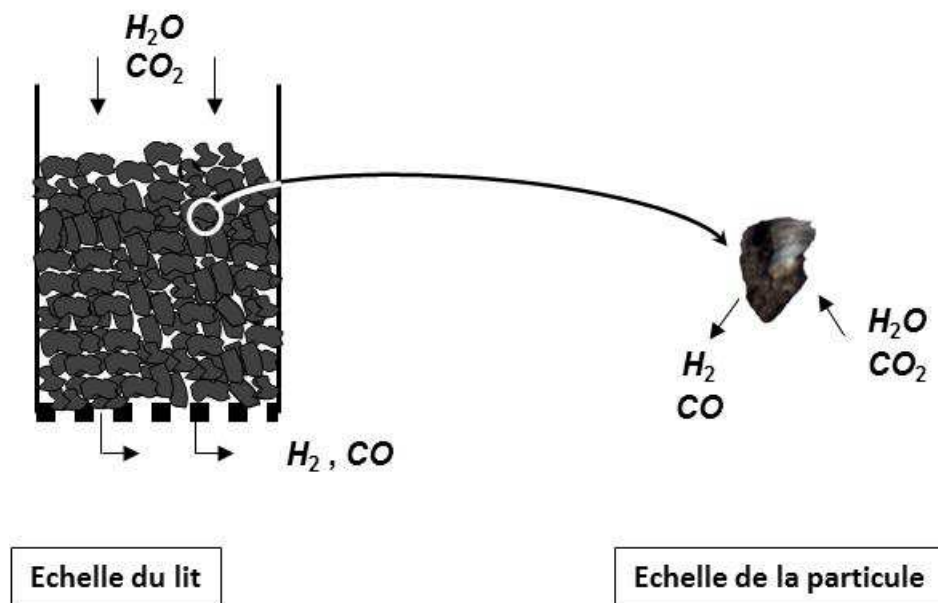


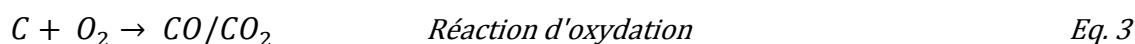
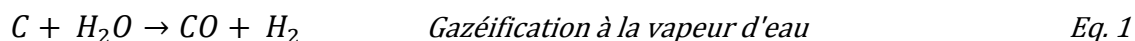
Figure 4 : Schématisation des deux échelles du problème

Chapitre II

Gazéification d'une particule de charbon isolée

I. Description

Lors de la gazéification d'une particule de charbon, le carbone réagit essentiellement avec la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, et l'oxygène pour produire un gaz combustible riche en hydrogène et en monoxyde de carbone, selon les réactions hétérogènes suivantes :



Au-delà de différences dans les cinétiques de ces réactions, les mécanismes physico-chimiques qui sont mis en jeu dans chacune d'entre elles sont identiques.

Au sein de la particule, les atomes de carbone de la matrice carbonée constituent des sites précis appelés "sites actifs" et considérés comme les lieux sièges des réactions chimiques. La structure poreuse du char permet le transport des réactifs et des produits entre l'environnement et ces sites. Les réactions chimiques hétérogènes sont d'autant plus rapides que les sites actifs sont disponibles et accessibles, que l'atmosphère est réactive et que la température est élevée. Ainsi la température, la composition et le débit de l'écoulement réactif, la structure morphologique (porosité, tortuosité, distribution de la taille des pores) et géométrique (taille, forme) de la particule jouent un rôle essentiel.

La gazéification à l'échelle d'une particule se décompose selon les sept étapes suivantes [10] :

- (1) diffusion du réactif dans la couche de gaz entourant la particule (diffusion externe) ;
- (2) diffusion du gaz dans la matrice poreuse de la particule (diffusion interne) ;
- (3) adsorption du gaz à la surface des pores ;
- (4) réactions chimiques entre le carbone et le gaz oxydant (réactions de surface) ;
- (5) désorption des gaz produits de la surface vers les pores ;
- (6) diffusion interne des gaz produits à travers la particule ;
- (7) diffusion externe des gaz produits à la surface de la particule vers le milieu ambiant.

Ce processus est donc la résultante d'un couplage fort entre des phénomènes chimiques (étapes 3, 4, 5) et des phénomènes physiques (étapes 1, 2, 6, 7).

La vitesse de gazéification d'une particule vis-à-vis d'un gaz réactif donné est la vitesse d'accomplissement de ces 7 étapes : on parle aussi de cinétique apparente.

La cinétique intrinsèque de gazéification est considérée comme spécifiquement la vitesse d'accomplissement des phénomènes chimiques, soit des étapes 3, 4, 5. Elle est indépendante des mécanismes de transferts mis en jeu à l'échelle de la particule. Il s'agit plus précisément d'un flux spécifique de transformation chimique, c'est-à-dire une quantité de matière transformée (moles ou masse) par unité de temps et par unité d'extensité (volume, surface ou masse). Ainsi la cinétique intrinsèque peut représenter une vitesse molaire volumique ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$), une vitesse molaire surfacique (en $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$), ou une dérivée

temporelle d'un taux de conversion (s^{-1}). De nombreux modèles ont été proposés pour décrire les cinétiques des réactions de gazéification. La plupart admettent que la réactivité du char se décompose comme le produit de la vitesse surfacique et de la surface réactive. Ainsi en considérant la masse comme variable extensive, la cinétique intrinsèque s'exprime :

$$\frac{dm}{dt} = -k_{int} S_r \cdot m \quad \text{Eq. 4}$$

Où,

k_{int} [$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$], est la vitesse surfacique que nous proposons d'appeler réactivité intrinsèque.

S_r [$m^2 \cdot kg^{-1}$], est la surface réactive, elle traduit le nombre de sites actifs participant effectivement à la réaction.

• La réactivité intrinsèque

La réactivité intrinsèque est fonction des conditions physicochimiques et thermiques locales dans le gaz, soit dans notre cas de la nature et de la température de l'atmosphère réactive. La loi de représentation la plus fréquemment utilisée est le modèle de réaction irréversible d'ordre n :

$$k_{int} = k_0 \cdot p_i^n \quad \text{Eq. 5}$$

Où, $k_0 = A_0 e^{-\frac{E_{a0}}{R.T}}$, est la constante cinétique intrinsèque, et p_i , la pression partielle du gaz réactif i.

Des modèles plus sophistiqués ont été développés à partir des mécanismes d'adsorption/désorption de Langmuir-Hinshelwood, comme par exemple celui de Blackwood et McGrory [12] dans le cas de la gazéification à la vapeur d'eau (Eq. 1) :

$$k_{int} = \frac{k_1 \cdot P_{H_2O} + k_4 \cdot P_{H_2O} \cdot P_{H_2} + k_5 \cdot P_{H_2O}^2}{1 + k_2 \cdot P_{H_2} + k_3 \cdot P_{H_2O}} \quad \text{Eq. 6}$$

Où, $k_i = A_i e^{-\frac{E_{a_i}}{R.T}}$.

Ce type de modèles cinétiques plus complexe peut prendre en compte de manière théorique les effets d'inhibition par les gaz produits (H_2 et CO) ou de compétition entre les gaz réactifs (H_2O et CO_2) pour l'accession aux sites actifs. Cependant, l'intérêt de leur utilisation dans le but de prédire des vitesses de réaction reste discutable en raison de la difficulté à déterminer et valider l'ensemble des constantes cinétiques mises en jeu.

• La surface réactive

La surface réactive ou réactionnelle est quant à elle fonction des caractéristiques du solide et de la conversion. La fonction "surface réactive" traduit l'évolution de la disponibilité des sites actifs de la particule vis-à-vis de la réaction considérée. Cette évolution structurelle de la particule se définit à partir des paramètres morphologiques du solide et des courbes d'évolution de la vitesse de conversion en fonction de l'avancement. La représentation de l'évolution de la surface réactive d'un charbon de bois reste un problème délicat, spécialement du fait que le phénomène est difficile à observer et à quantifier. Elle est couramment modélisée par ce qu'il est convenu d'appeler un modèle géométrique, qui peut être, pour les cas extrêmes les plus simples, de type "cœur rétrécissant" ou "conversion homogène". Certaines corrélations empiriques proposées ont l'avantage de reproduire très précisément le comportement d'un char donné au

cours de sa conversion. En revanche, elles sont difficilement transposables à un autre char ayant des propriétés différentes. Nous reviendrons sur cet aspect en § III.5.3.

Par ailleurs, les matières minérales présentes dans le charbon sont connues pour accélérer les cinétiques en catalysant les réactions chimiques au niveau des sites actifs [11].

Les transferts de matière et de chaleur externes et internes au solide jouent un rôle essentiel lors de la gazéification d'une particule. Il existe une différence entre les niveaux de température et de concentration des réactifs autour de la particule et ceux au niveau de sa surface réactive. En effet, les réactions qui ont lieu au niveau de la surface réactive consomment et produisent des espèces gazeuses et absorbent ou consomment de l'énergie sous forme de chaleur selon qu'elles sont globalement endothermiques ou exothermiques. Ces réactions créent ainsi des différences de température d'une part et de concentration des espèces gazeuses d'autre part à l'origine des transports internes et externes de chaleur et de matière. Les transferts internes de chaleur se font par conduction et par advection tandis que ceux de matière par diffusion des espèces à travers les pores de la particule. Les transferts externes se font généralement par convection et rayonnement et sont définis par des coefficients de transfert convectif et radiatif pour la chaleur et convectif pour la matière.

A noter que dans les situations les plus simples où un seul des mécanismes physico-chimiques est limitant, on parle de régime chimique, régime diffusif interne, ou régime diffusif externe.

De plus, au cours de sa gazéification, une particule de char subit **des modifications de structure** qui impactent sa réactivité. La surface réactive du char est bien sûr affectée par la réaction chimique, mais d'autres phénomènes d'origine mécanique comme la fragmentation périphérique (détachement de certaines parties du char à la surface de la particule) ou la fracturation modifient la morphologie du char et influencent sa réactivité en jouant essentiellement sur les transferts de matière et de chaleur entre le gaz réactif et la surface réactive de la particule de char.

II. Outils et méthodologie

II.1. Réacteur d'analyse Macro-Thermogravimétrique

Le réacteur d'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) est un équipement standard des laboratoires de génie des procédés qui consiste à chauffer un échantillon solide dans des conditions opératoires contrôlées et à suivre l'évolution de sa masse au cours du temps. C'est un essai qui a fait l'objet de plusieurs développements, et qui motive encore aujourd'hui de nombreuses recherches. Très répandue dans le milieu de la recherche ainsi que dans les laboratoires industriels, cette technique permet, en gazéification par exemple, de déterminer les cinétiques intrinsèques des réactions chimiques mises en jeu au niveau du solide carboné. Pour ce faire le volume de l'échantillon doit être très faible -masse de 1 à quelques dizaines de mg- afin de s'affranchir des phénomènes de transferts et d'atteindre un régime chimique.

Au regard de notre objectif de compréhension de la gazéification à l'échelle particule, cette technique n'est pas suffisante car elle ne permet pas d'appréhender le rôle essentiel des transferts externes et internes à la particule sur la conversion.

Ainsi, en partenariat avec l'école de Mines d'Albi, nous avons développé un réacteur d'analyse Macro-Thermogravimétrique. Le principe reste comparable à celui d'un réacteur ATG classique mais l'échantillon consiste en une particule entière de charbon comme présenté sur la figure 5.

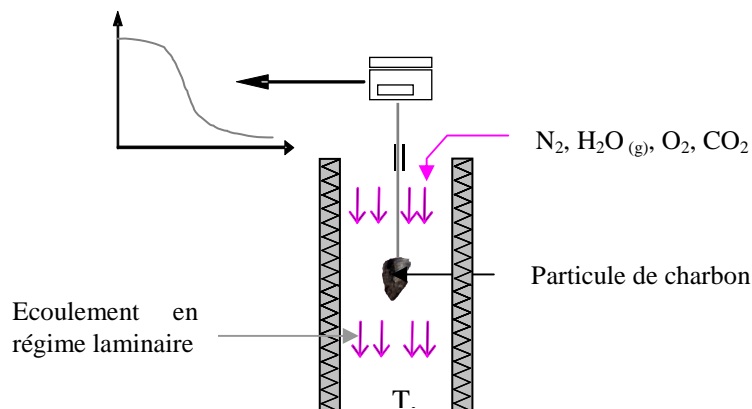


Figure 5 : Principe du réacteur d'Analyse Macro-TG

Les particules de charbon étudiées sont produites préalablement par pyrolyse de particules de bois : sphères, plaquettes forestières, ou granulés. Comme nous le verrons par la suite, les conditions de pyrolyse, telles que la température et la vitesse de chauffe jouent un rôle important sur la cinétique globale de gazéification.

L'atmosphère réactive est constituée d'un mélange d'azote avec de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone, ou de l'air, dans des proportions variables selon les conditions opératoires recherchées. Pour une expérience, 3 à 6 particules de char sont pesées et placées dans un panier tressé en fil de nickel. Le fait de considérer plusieurs particules de char permet de moyenniser la perte de masse des différentes particules et de s'affranchir des questions liées aux hétérogénéités de composition ou de structure entre les particules. Cependant, nous avons dû porter une attention particulière à l'arrangement des particules sur le plan horizontal afin d'éviter toutes interactions physiques ou chimiques entre les particules. En effet un contact marqué entre les particules pourrait conduire localement à un appauvrissement en réactif ou une variation de la température locale, entraînant un ralentissement ou une accélération de la réaction étudiée.

Le choix de la vitesse de balayage de l'écoulement est important puisqu'elle influence les transferts thermiques et massiques entre la particule et le gaz réactif. Elle doit être suffisamment élevée pour éviter un appauvrissement en gaz réactif à la surface de la particule et donc un ralentissement de la cinétique.

Le dimensionnement de ce réacteur de laboratoire a été pensé de manière à couvrir la gamme de conditions opératoires existantes dans les procédés, en ce qui concerne la température de l'atmosphère réactive (T) et les pressions partielles des espèces réactives (P_i), à savoir :

- T (°C) [800 - 1050];
- P_{H_2O} (atm) [0,1 – 0,4];
- P_{CO_2} (atm) [0,1 – 0,4];
- P_{O_2} (atm) [0,03-0,12].

Ce dispositif [13] est constitué d'un tube en quartz de 2 m de longueur et 75 mm de diamètre intérieur. Trois résistances électriques assurent une température uniforme le long du réacteur. Lors de l'utilisation de vapeur d'eau, le débit est fixé à l'état liquide à l'aide d'un débitmètre massique. Les flux d'azote, d'air et de dioxyde de carbone sont contrôlés par des débitmètres régulateurs massiques. Le mélange gaz/liquide en sortie des débitmètres massiques est porté à 200°C dans un évaporateur constitué d'un tube hélicoïdal en acier inoxydable chauffé électriquement. Le mélange gazeux passe ensuite par un préchauffeur constitué de deux tubes hélicoïdaux plongés à l'intérieur du réacteur et permettant au mélange d'atteindre la température du four. Une fois la température de consigne atteinte, les particules de charbon sont suspendues à la balance et placées dans le réacteur sous atmosphère inerte (N_2). Lorsque la masse mesurée est stable, le débit de gaz réactif est injecté dans le réacteur : la perte de masse est alors enregistrée en continu pendant la réaction.

II.2. Modèle particule

Depuis les modèles basiques à "cœur rétrécissant" ou à "conversion homogène", les modèles cinétiques se sont progressivement sophistiqués pour rendre compte au mieux des phénomènes complexes mis en jeu lors des réactions gaz-solide : la réaction chimique proprement dite, le transport diffusionnel à différentes échelles dans le solide poreux, le transfert de matière externe, le transfert de chaleur, ... Nous avons retenu cette dernière approche car elle permet d'atteindre une description plus fine des phénomènes et ne suppose pas a priori d'une évolution structurale de la particule. Cette approche s'appuie nécessairement sur la résolution des équations de transfert de matière et de chaleur au sein de la particule.

Le modèle a été développé en partenariat avec l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux dans le but de prédire la gazéification à la vapeur d'eau (Eq1) d'une particule de charbon sphérique. Par la suite il a été adapté à des particules non sphériques, et complété par l'ajout des autres réactions chimiques. Des phénomènes complexes comme l'évolution de la surface réactive ou encore la fragmentation périphérique ont également été pris en compte.

Le modèle décrit la particule comme un milieu poreux, comprenant une phase solide constituée uniquement de carbone, et une phase gazeuse susceptible de contenir les espèces gazeuses suivantes: N_2 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , O_2 .

La particule, homogène, est supposée conservée sa géométrie sphérique tout au long de sa gazéification. Le modèle est de géométrie 1-D radial, dans lequel la particule est maillée par des sphères concentriques. Il prend en compte les principaux phénomènes qui contrôlent la cinétique apparente de la particule, à savoir les transferts internes et externes de chaleur et de matière ainsi que la cinétique intrinsèque des réactions. Les cinétiques intrinsèques des réactions hétérogènes de vaporgazéification, de Boudouard et de combustion

s'expriment à partir de modèles cinétiques faisant intervenir des constantes cinétiques qui suivent des lois d'Arrhenius.

Les conditions aux limites adoptées sont celles de Fourier, à savoir que les propriétés des gaz telles que la concentration du gaz réactif et la température sont supposées constantes dans la phase gazeuse loin de la surface de la particule. Les échanges de matière et de chaleur entre la particule et la phase gazeuse environnante sont régis par les flux inter-faciaux qui sont calculés à l'aide de coefficients d'échange de matière et de chaleur.

Aucune hypothèse simplificatrice n'est adoptée quant à l'évolution de la porosité au cours de la conversion. Le modèle permet donc de couvrir toutes les situations depuis l'évolution uniforme de la porosité à rayon constant (modèle homogène), jusqu'à la réduction du rayon de la particule à porosité constante (modèle de cœur rétrécissant).

D'un point de vue mathématique, le système d'équations utilisé ne présente pas de contrainte limite sur la porosité. Dans la pratique, pour satisfaire à la physique, lorsque la porosité atteint localement 1, la couche de char associée est considérée comme complètement gazéifiée et le rayon de la particule diminue. On suppose donc qu'il y a ablation des cendres de surface.

En ce qui concerne la cinétique intrinsèque (Eq. 4), plusieurs modèles de réactivité intrinsèque et d'évolution de la surface réactive ont été testés.

La notion de détermination expérimentale de la réactivité intrinsèque est particulièrement complexe et souvent discutable. En effet il est difficile dans les dispositifs expérimentaux quels qu'ils soient de s'affranchir totalement des phénomènes de transferts pour accéder directement à cette réactivité intrinsèque. Dans nos études, les constantes cinétiques intrinsèques sont toujours déterminées par confrontation des résultats du modèle avec ceux d'études expérimentales paramétriques à l'échelle de la particule.

De plus, nous pensons que l'utilisation d'expressions complexes basées sur les mécanismes d'adsorption/désorption de type Langmuir-Hinshelwood (Eq.6) n'est pas nécessaire, et que dans nos conditions opératoires, des modèles beaucoup plus simples à seulement deux constantes cinétiques (Eq. 5) sont satisfaisants pour prédire les cinétiques de conversion.

En ce qui concerne la surface réactive, les mesures disponibles dans la littérature sont contradictoires et ne permettent pas de conclure quant à sa définition (surface spécifique, surface des macropores, des micropores, ou seulement une fraction de ceux-ci,...). Nos propres analyses expérimentales avec les méthodes classiques ne nous ont pas permis de l'identifier clairement. Le manque de consensus sur ce sujet rend la modélisation de son évolution d'autant plus difficile. Cependant, malgré les problèmes liés à sa mesure expérimentale, il est admis aujourd'hui qu'elle augmente continuellement au cours de la conversion de charbons de bois par gazéification [14, 15].

Le choix du modèle d'évolution de la surface réactive joue un rôle essentiel sur la réactivité du char et constitue une piste de réflexion importante des études à l'échelle particule. Nous pensons que les modèles d'évolution théorique, dans ces configurations complexes, ne permettent pas de reproduire toute la complexité des phénomènes responsables de l'évolution de cette surface : nous avons alors utilisé une méthode expérimentale pour sa détermination.

L'effet catalytique des matières minérales sur la réactivité n'a pas été explicitement pris en compte dans le modèle. Nous avons considéré qu'il était implicitement intégré dans les fonctions d'évolution de la surface réactive et dans les constantes cinétiques intrinsèques déterminées empiriquement.

III. Application à un cas simple : particule sphérique de char dans une atmosphère de vapeur d'eau

Nous avons fait un premier choix d'une configuration expérimentale simplifiée, en utilisant comme matériau de départ des billes de hêtres fabriquées en tournerie. Leurs géométries sphériques et calibrées nous ont permis de s'affranchir des différences dimensionnelles d'une particule à l'autre et de faciliter la comparaison avec le modèle numérique. L'intérêt était aussi de limiter la dispersion dans les résultats expérimentaux liée à l'hétérogénéité du matériau de départ concernant ses propriétés physico-chimiques. Trois diamètres initiaux de particule ont été considérés : 10, 20, et 30 mm.

Notre matériau d'étude étant le charbon, nous avons pyrolysé ces billes de hêtre dans un four à moufle balayé par de l'azote, chauffé jusqu'à 800°C, et maintenu pendant 1 heure à cette température de consigne. La vitesse de pyrolyse était elle fixée à 2,6 K/min. Connaissant l'influence de cette vitesse de chauffe sur la cinétique de gazéification, ce point a fait l'objet d'une étude spécifique, discutée en § IV.2. Les billes de char ont été caractérisées après pyrolyse en termes de granulométrie, composition, et morphologie. Nous avons observé en particulier :

- une réduction du diamètre de l'ordre de 30 %, pour les 3 diamètres considérés ;
- une augmentation de la porosité et de la surface spécifique des particules après pyrolyse ; ces grandeurs ont atteint respectivement 73 % et 600 m²/g.

En ce qui concerne la gazéification de particules de char, l'influence des paramètres opératoires sur la vitesse de conversion a été observée et quantifiée [13].

Par exemple, l'influence de la température est illustrée en figure 6 : la vitesse de gazéification varie dans un rapport de 6,5 selon que la réaction a lieu à 830 ou à 1030°C. Sur ce graphe, nous pouvons également apprécier la fiabilité des résultats expérimentaux puisque des expériences de répétabilité y sont présentées. La dispersion dans les résultats expérimentaux est d'une manière générale inférieure à 10 %. Concernant les autres grandeurs influentes, nous pouvons citer la pression partielle, qui par exemple lorsqu'elle passe de 0,1 à 0,4 atm permet de réduire de moitié le temps de gazéification. A propos de la taille des particules, nous avons montré que dans le cas de grosses particules (>20 mm) la cinétique était très fortement limitée par les transferts, et que ces derniers jouaient un rôle moins significatif pour des diamètres inférieurs à 10 mm.

En parallèle, l'observation des particules à divers stades de conversion (figure 7) a permis d'apprécier l'évolution de l'aspect macroscopique. Le phénomène de fracturation apparaît après seulement 20% de conversion. A 50% de conversion, les fractures semblent très profondes même si la particule a conservé sa forme initiale. A 70% de conversion, le char a perdu sa taille et sa forme de départ.

La taille moyenne est sensiblement constante jusqu'à 50% de conversion, mais diminue de 25% aux environs de 70% de conversion. Dasappa et al. [16] ont également observé que la taille d'une particule sphérique de char restait constante jusqu'à 60% de conversion. La réaction n'est donc pas uniquement superficielle et s'opère également à l'intérieur de la particule : une telle observation va à l'encontre du modèle à cœur rétrécissant, parfois proposé pour modéliser la gazéification d'une particule de char. D'autre part, ces observations mettent en évidence un comportement anisotrope du char puisque la plus grande dimension est quasiment constante, même à 70% de conversion, alors que la dimension minimale a subi une réduction importante.

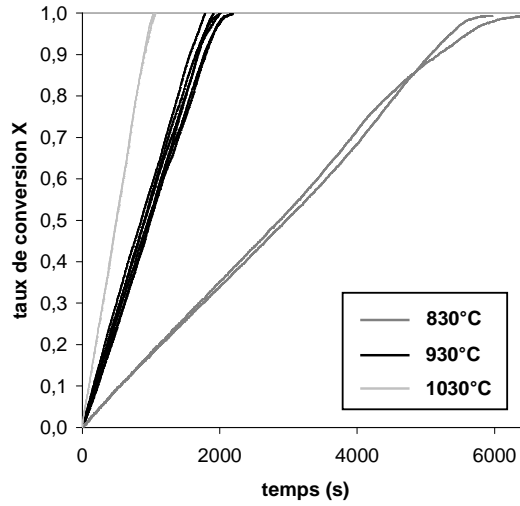


Figure 6 : Influence de la température sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ($d_p=10$ mm, $p_{H_2O}=0,2$ atm, $v_{gaz}=0,14$ m.s⁻¹)

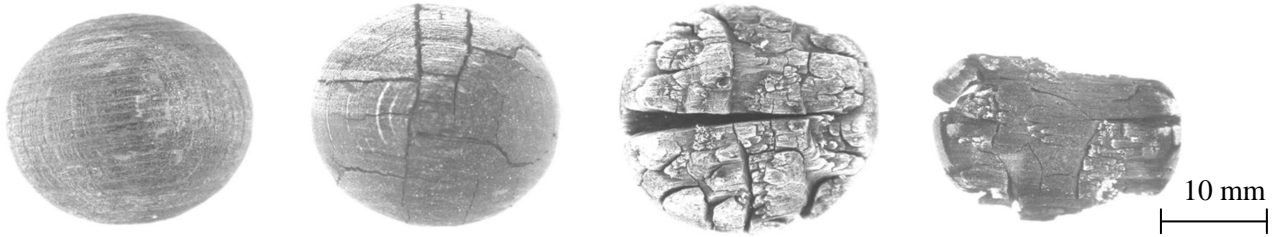


Figure 7 : Observation macroscopique de particules de 30 mm de diamètre initial à divers taux de conversion (0, 20, 50 et 70%)

Un résultat important de cette étude est que la vitesse de gazéification est quasi-constante durant 90% de la conversion (figure 6). L'explication suggérée est que l'augmentation de la surface réactive avec le taux de conversion compense exactement la perte de masse de la particule due à la conversion, si bien que la vitesse de conversion est constante (Eq. 4). Dans notre modèle particule, cette hypothèse s'est traduite par le fait que le terme $S_r \cdot \rho_\eta$ (dans un volume de contrôle donné) reste constant tout au long de la conversion. Nous avons donc proposé l'expression suivante de l'évolution de la surface réactive dans chaque maille du modèle :

$$\frac{S_r(t)}{S_r^0} = \frac{\rho^0}{\rho} = \frac{1-\epsilon^0}{1-\epsilon} = \frac{1}{1-X} \quad \text{Eq. 7}$$

Avec l'avancement de réaction, $X = \frac{m_i - m}{m_i}$, et m_i , la masse initiale de la particule.

L'évolution de la surface réactive en fonction du taux de conversion donné par cette expression (Eq.7) a été comparée aux mesures expérimentales d'autres auteurs et nous avons constaté qu'une formulation aussi simple permettait de retrouver des valeurs expérimentales mesurées jusqu'à 60% de conversion [ACL3, TH1].

L'ensemble des résultats expérimentaux de mesure de la conversion en fonction de paramètres opératoires a été confronté aux résultats expérimentaux afin de déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau. Au final, le modèle est capable de reproduire fidèlement – avec une erreur inférieure à 7% et jusqu'à un taux de conversion de 60% – la forme linéaire des courbes de conversion et l'influence des paramètres opératoires dans les plages de variation étudiées.

Le modèle, une fois validé, nous a permis d'observer la situation thermochimique d'une particule pendant sa gazéification. L'allure des champs de pression partielle de vapeur d'eau au sein d'une particule de char de 21 mm de diamètre a mis en évidence une limitation de la réaction par les transferts internes et externes de matière [ACL3]. Ce résultat a confirmé qu'un modèle de conversion homogène dans la particule ne peut pas être envisagé comme simplification pour le passage au modèle du lit de charbon. L'impact des transferts de chaleur sur la réaction est quant à lui moins marqué dans nos conditions opératoires.

IV. Vers une description plus fine des phénomènes

IV.1. La fragmentation périphérique

Au cours de l'étude précédente, nous avons constaté des écarts significatifs entre les vitesses de conversion calculées et mesurées dans le cas de la gazéification de grosses particules. En effet, au-delà de 60% de conversion, le modèle ne parvient pas à reproduire la forme linéaire des courbes observée expérimentalement, et prédit un ralentissement de la vitesse, suggérant une limitation par les transferts (figure 8, modèle sans fragmentation). A priori, la non-prise en compte dans le modèle de certains phénomènes susceptibles d'accélérer la cinétique est à l'origine de ces écarts. Par exemple, l'apparition de fissures profondes observée expérimentalement ou encore la fragmentation périphérique vont faciliter l'accessibilité de la vapeur d'eau au niveau de la surface réactive de la particule et donc accélérer la conversion.

Deux représentations mathématiques de la fragmentation périphérique ont été proposées pour retranscrire artificiellement ces phénomènes dans le modèle.

Nous avons dans un premier temps proposé un critère de porosité critique qui, lorsqu'il est atteint dans la couche superficielle de la particule, provoque l'ablation en surface de cette couche. Cette hypothèse suppose que le carbone n'ayant pas réagi se détache et que le diamètre de la particule diminue, facilitant ainsi l'accès du gaz réactif au cœur de la particule. Cette formulation a rapidement montré ses limites dans la mesure où le même critère de porosité critique ne permet pas de retranscrire correctement le phénomène de fragmentation pour différentes tailles de particule. En effet, si la porosité critique validée pour des grosses particules est appliquée aux petites particules, elle provoque une accélération trop importante de la cinétique de gazéification, très différente de celle mesurée expérimentalement.

Nous avons alors dans un deuxième temps introduit un deuxième critère, celui de gradient de porosité critique entre deux mailles superficielles. Les prédictions du modèle à des taux de conversion élevés sont bien meilleures en prenant en compte le double critère, de porosité et de gradient de porosité critiques (figure 8). Dans le cas de petites particules, la porosité augmente de manière homogène dans la particule sans que le gradient de porosité ne soit atteint. Il en résulte que le rayon de la particule diminue uniquement lorsque le carbone de la maille superficielle a été complètement gazéifié. Dans le cas des grosses particules, des fragments de particule se détachent dès que les deux critères de porosité critique et de gradient de

porosité critique sont remplis. Le modèle prédit le détachement des premiers fragments entre 30 à 40% de taux de conversion pour une particule de 30 mm de diamètre initial.

Néanmoins, cette notion de fragmentation périphérique n'a pas été conservée dans le modèle, car nous verrons que lors du passage à des particules industrielles, la dimension caractéristique ne dépassait pas 15 mm : le phénomène de fragmentation ne joue pas un rôle significatif pour ces faibles tailles de particule. Par ailleurs, l'objectif de nos travaux était le développement d'un modèle de réacteur à lit fixe, où les contraintes mécaniques comme le poids du lit de particules ou encore le frottement des particules entre elles (dû au déplacement du lit) accélèrent considérablement le processus de fragmentation périphérique : on parle de phénomène d'*attrition*. Nous avons fait le choix de traiter ces phénomènes de manière macroscopique à l'échelle du lit, sous la notion du tassement (Ch III, §I.4).

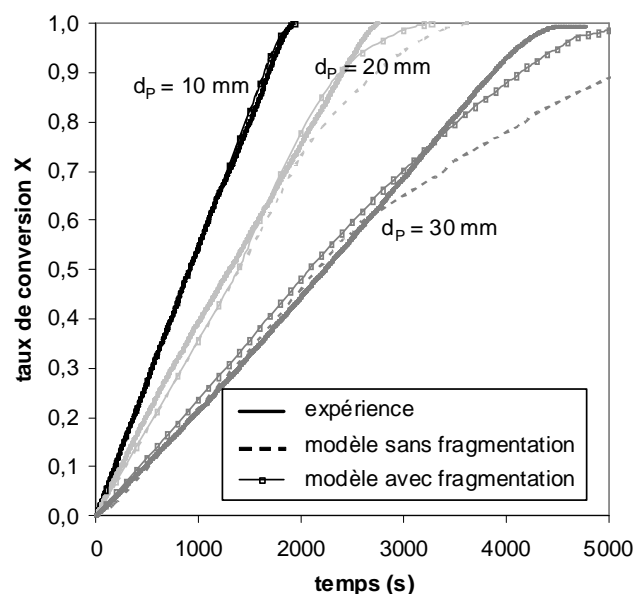


Figure 8 : Influence de la prise en compte du critère couplé de porosité et gradient de porosité critiques sur l'évolution du taux de conversion (($T=930^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,2 \text{ atm}$))

Nous retiendrons toutefois que ce double critère de porosité et gradient de porosité critiques, même si sa réalité physique reste discutable, est une voie intéressante pour la représentation de la fragmentation périphérique.

IV.2. Impact des conditions de pyrolyse

Dans les procédés de gazéification étagée, la pyrolyse et la gazéification se produisent dans deux réacteurs distincts. Cette séparation physique peut permettre de contrôler les conditions de pyrolyse avec une relative liberté contrairement aux procédés mono-étage.

Les conditions opératoires durant la pyrolyse - comme la vitesse de chauffe, la température finale, le temps de séjour, et la pression - sont connus pour avoir une influence sur la morphologie du charbon de bois obtenu, ainsi que sur sa réactivité lors de la gazéification.

Le temps de séjour prolongé du charbon à une température élevée de pyrolyse, au delà de 800°C , est susceptible de réduire la réactivité d'un charbon [17]. Ce phénomène, appelé désactivation thermique,

s'explique par une restructuration de la matrice carbonée induisant une réduction des sites actifs disponibles pour la gazéification. Une autre explication de ce phénomène proposée est le frittage des matières minérales dans le charbon. Ces dernières, qui seraient alors moins bien dispersées dans la matrice carbonée, auraient une activité catalytique moins importante.

Une pression totale de pyrolyse plus élevée produit un charbon plus réactif vis-à-vis de la gazéification. Les pressions élevées pendant la pyrolyse favorise la formation de cavités dans le résidu carboné qui augmente la porosité accessible et donc sa réactivité [18].

Il est clairement établi aujourd'hui que la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse a un impact sur le rendement en matières volatiles, sur les compositions chimiques des produits, et sur les propriétés structurales du charbon. En effet, à des vitesses de chauffe importantes, le rendement en matières volatiles est plus élevé car elles sont constituées principalement de composés lourds ayant un ratio C/H élevé. Au contraire, une pyrolyse lente offre un temps de séjour prolongé aux matières volatiles dans la particule, qui favorise leur repolymerisation dans la particule. Ces réactions secondaires entre les gaz et le charbon génèrent des composés plus légers d'une part et la formation d'un résidu carboné à la surface du solide. Le rendement en char est par conséquent plus important en comparaison avec une pyrolyse rapide.

Par ailleurs, plusieurs auteurs [14, 17, 18] conviennent également que cette vitesse de chauffe influe considérablement sur la réactivité du charbon de bois pendant sa gazéification. Les raisons restent sujettes à discussions même si des différences dans les propriétés structurales des charbons sont souvent donnés comme explication.

Nous avons axé nos recherches sur ce dernier point en confirmant l'impact de la vitesse de chauffe sur la réactivité des chars et en proposant des explications à ce phénomène.

La pyrolyse si réalisée à vitesse de chauffe faible ($2,6 \text{ K.min}^{-1}$) ou très élevée (900 K.min^{-1}) produit des charbons aux propriétés très différentes, en particulier la densité apparente passe de 511 à 219 kg/m^3 . Par contre le phénomène de retrait, sur des particules sphériques de 10 mm, est peu sensible à ce paramètre, avec un taux de réduction du volume des particules d'environ 3 quelle que soit la vitesse de chauffe. La différence de masses volumiques apparentes est due aux différences dans le rendement de production des matières volatiles.

Les charbons produits à différentes vitesses de chauffe présentent des cinétiques de gazéification à la vapeur d'eau très différentes. La vitesse de gazéification du charbon de bois à haute densité - c'est à dire préparé à une vitesse de chauffage faible - est 2,6 fois inférieur à celle du charbon de bois de faible densité - c'est à dire préparé à une vitesse de chauffage élevée (figure 9).

Nous avons démontré que la réactivité inférieure des charbons produits sous vitesse de chauffe faible ou moyenne n'est pas due à la désactivation thermique lors de la pyrolyse : le maintien d'un charbon de bois obtenu à une vitesse de chauffe élevée pendant 1 heure à 1200 K ne réduit pas sa réactivité vis-à-vis de la vapeur d'eau.

Nous avons aussi montré, étant données les différences importantes des masses volumiques apparentes des chars (507 et 219 kg.m^{-3} pour les chars préparés respectivement à 2,6 et 900 K.min^{-1}), qu'une limitation forte par les transferts internes n'était pas responsable des différences de vitesse de conversion. Dans ce but nous avons reproduit les expériences précédentes après avoir cassé en 4 ou 5 morceaux les particules de charbon. Aucune différence significative dans la vitesse de gazéification n'a été mesurée pour les deux types de chars.

Nous avons essayé de corréler la surface réactive à la réactivité des charbons lors de la gazéification. La surface totale des pores, mesurée par adsorption N_2 ou Ar, n'est pas un bon indicateur de la surface réactive. Ceci s'explique par le fait que les micropores - qui ne participent pas activement à la réaction de gazéification [19, 21] - représentent une part importante de la surface totale. La surface des mésopores et macropores est un meilleur indicateur de la surface réactive lors de la gazéification, mais nous n'avons pas pu la corréler précisément à la réactivité des charbons de bois.

Nous avons également montré que, la teneur en cendres, plus élevée dans les charbons produits à une vitesse de chauffe élevée jouait un rôle important dans la cinétique de gazéification. En particulier, au début de la gazéification la réactivité est bien corrélée à la teneur en cendres. Ensuite, l'effet des cendres seul ne permet pas d'expliquer les différences de réactivité entre les chars.

Nous pensons que la réaction de gazéification est influencée à la fois par la surface réactive – qui évolue au cours du processus de gazéification – et la teneur en cendres. Mais il ne nous a pas été possible de distinguer véritablement ces deux phénomènes.

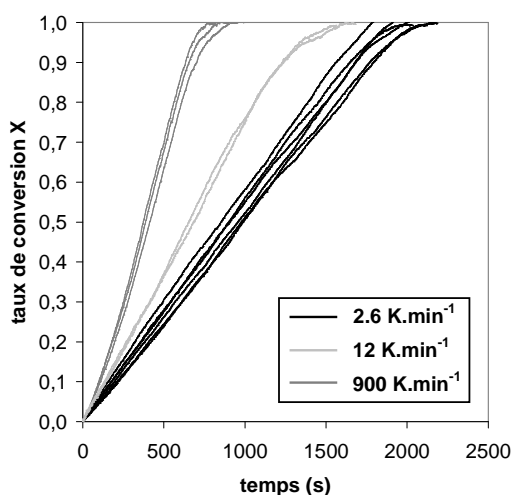


Figure 9 : Influence de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps lors de la gazéification ($T=930^{\circ}C$, $p_{H_2O}=0,2\ atm$, $d_p=10mm$).

IV.3. Meilleure description de la surface réactive : notion de fonction de surface

La principale difficulté de la modélisation de la cinétique de gazéification d'une particule reste la prise en compte de l'évolution de sa structure et notamment sa surface réactive. Nous avons vu que pour une particule sphérique de charbon de hêtre, une corrélation simple basée sur l'augmentation de la porosité suffisait à reproduire l'évolution de la surface réactive. Mais le passage à des particules non sphériques et moins homogène nous a montré que cette corrélation n'était plus satisfaisante. L'évolution de la structure pendant la conversion a beaucoup été étudiée pour les charbons minéraux, dont la structure aléatoire avec de grandes cavités reliées par de nombreuses micro-capillarités rend une partie des pores inaccessibles au gaz réactif au début de la conversion [20]. Ainsi, l'avancement de la réaction permet l'ouverture du volume poreux en élargissant ou en créant les connexions entre les pores et se traduit par une augmentation de la surface réactive. Puis la réaction entraîne la disparition progressive des parois entre les pores – phénomène

de *coalescence* – et donc une diminution de la surface potentiellement réactive [19, 22, 23]. Pour prendre en compte ce phénomène de coalescence, Bhatia et Perlmutter [24] ont développé un "*random pore model*" et l'ont même fait évoluer pour l'appliquer aux milieux microporeux sous la forme du "*discrete random pore model*" [25]. Cependant, ces modèles d'évolution de la surface spécifique ne sont pas utilisables pour un charbon de bois. L'observation de charbons de bois révèle une structure très ordonnée constituée d'un réseau régulier de tubes longitudinaux [16, 26]. Les parois des pores se consomment régulièrement jusqu'à de hauts niveaux de conversion sans phénomène de coalescence : la surface réactive d'un charbon de bois ne fait qu'augmenter au cours de la conversion, sans atteindre de maximum comme dans le cas des charbons minéraux.

Nous avons testé plusieurs modèles géométriques de la littérature et aucun ne nous a permis de décrire correctement l'évolution de la conversion mesuré expérimentalement. Ainsi, nous n'avons pas pu faire un choix à priori d'une évolution théorique de la surface réactive. L'explication vient de l'existence des phénomènes complexes tels que la fracturation, ou encore la catalyse par les matières minérales, difficile à considérer d'un point de vue théorique.

Nous pensons donc qu'aujourd'hui, dans l'objectif de prédire la cinétique de réaction d'une particule, la meilleure option reste la détermination d'une fonction empirique capable d'intégrer l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans l'évolution de la surface réactive, et même plus largement dans l'évolution de la réactivité avec la conversion [28-31]. Par une approche purement théorique, cette prise en compte dans sa globalité n'est pas possible à ce jour.

La méthode expérimentale de détermination est simple. Au regard de l'équation 4, la fonction de structure $F(X)$ est liée à la réactivité de la manière suivante :

$$R_{char}(t) = k_{int} \cdot F(X) \quad Eq. 8$$

Où

$$R_{char}(t) = -\frac{1}{m(t)} \cdot \frac{dm(t)}{dt} = \frac{1}{1-X(t)} \cdot \frac{dX(t)}{dt} \quad Eq. 9$$

A partir des résultats expérimentaux qui donnent la réactivité en fonction de l'avancement, le vecteur $F(X)$ est calculé ainsi :

$$F(X_i) = \frac{R(X_i)}{R(X_0)} \quad Eq. 10$$

où $R(X_0)$ est la réactivité à un taux de conversion de référence X_0 , dont le choix est sans importance à condition d'éviter des avancements trop extrêmes où les données expérimentales sont moins précises.

Ainsi, pour chacune des réactions considérées, les fonctions analytiques $F(X)$ ont été déduites des résultats expérimentaux par des régressions polynomiales [ACL9] ; elles s'expriment pour les réactions C- H_2O , C- CO_2 , et C- O_2 , respectivement :

$$F(X) = 64.16 X^5 - 129.72 X^4 + 94.35 X^3 - 29.39 X^2 + 4.51 X + 0.22 \quad Eq. 11$$

$$F(X) = 90.90 X^5 - 187.23 X^4 + 135.12 X^3 - 40.59 X^2 + 5.55 X + 0.65 \quad Eq. 12$$

$$F(X) = 94.95 X^5 - 190.37 X^4 + 143.28 X^3 - 47.08 X^2 + 6.14 X + 0.29 \quad Eq. 13$$

Ces fonctions de surface ont été intégrées dans le modèle particule et permettent de reproduire correctement la forme des courbes de conversion en fonction du temps.

IV.4. La géométrie et la tailles des particules

De nombreuses études cinétiques sont menées dans des réacteurs d'analyse thermogravimétrique classiques et visent à atteindre des conditions de régime chimique, i.e. sans limitation par les transferts. Cependant dans les procédés de gazéification en lit fixe où les tailles des particules sont supérieures au mm, les transferts internes et externes contrôlent à priori la vitesse de conversion. Par conséquent l'extrapolation du régime chimique à celui d'une particule n'est pas trivial car les transferts internes et externes sont fortement dépendant de la structure de la particule : la surface réactive, la porosité, la tortuosité, et l'évolution de ces grandeurs avec la conversion [32-35]. Cette difficulté a justifié plusieurs travaux sur la gazéification de macro-particules [16, 17, 26, 36, 37], et les nôtres en particulier sur des billes de char de 10 à 30 mm. Elle a apporté des premières réponses quant à l'impact du diamètre des particules sur la conversion (figure 8) ; par exemple, pour notre particule sphérique de char soumise à une atmosphère de 900°C et 20 % de vapeur d'eau, sa gazéification est 2,3 fois plus rapide si son diamètre initial est de 10 mm que s'il est de 30 mm.

Pour se rapprocher des attentes industrielles, l'étape suivante été l'étude du comportement de particules de charbons issues directement de plaquettes forestières industrielles. Ce matériau fait intervenir un nouveau paramètre, celui de la géométrie de la particule, particulièrement important dans le cas d'un produit fibreux comme le bois. En effet l'arrangement des fibres est bien différent dans des billes fabriquées en tournerie et dans des plaquettes forestières déchiquetées par un broyeur.

Jusqu'à présent peu d'auteurs se sont intéressés au comportement de charbons de plaquettes industrielles en gazéification. Pourtant les mécanismes de transferts dépendent de la forme de la particule, comme le montre par exemple les différences dans les coefficients de transferts de chaleur et de matière selon que la particule est sphérique, cylindrique, ou parallélépipédique fine. Groeneveld et al [34] ont par exemple montré qu'à volume constant une particule sphérique était moins réactive pendant la gazéification. D'autres auteurs ont mené des études sur l'influence de la forme des particules [38-39]. Henriksen et al. [38] ont étudié des pièces de bois parallélépipédiques et mesuré l'influence de chaque dimension sur la vitesse de conversion. Ils ont démontré expérimentalement que la réactivité du char était significativement plus importante lorsque le gaz réactif attaquait la particule dans le sens des fibres. Ce résultat a été confirmé par Moilanen [40] avec des particules plus grosses. Ces phénomènes sont particulièrement importants dans le cas du bois à cause de sa forte anisotropie, et il en est de même pour les charbons qui en sont issus. Nous n'avons pas mené spécifiquement de telles études aussi détaillées, mais ces résultats confirment l'importance de réaliser des études à l'échelle de la particule industrielle, dont le comportement est difficilement prévisible.

Dans notre cas, les particules étant de forme parallélépipédique, la question de la dimension caractéristique s'est rapidement posée. La granulométrie classique, telle que mesurée aux tamis selon les essais normalisés, n'est pas un bon indicateur d'une quelconque dimension caractéristique. Nous avons montré que l'épaisseur par contre l'était [ACL9]. Pour cela nous avons mené deux séries d'expérimentations pour mesurer l'impact sur la vitesse de conversion :

- de la taille de la particule, couramment appelé granulométrie (au sens de "passage au tamis standard") ;
- de l'épaisseur de la particule (soit plus petite dimension).

La figure 10 montre l'influence de ces deux grandeurs sur la conversion. On observe, que dans la plage de dimensions choisies, la dimension standard "granulométrie" n'est pas un bon critère contrairement à

l'épaisseur : l'impact de cette dernière sur la vitesse de conversion est significatif entre 1,5 et 6,5 mm. Le temps de conversion est de 1500 secondes pour une particule de 1,5 mm contre 2400 pour celle de 6,5 mm. On peut conclure à ce niveau que la gazéification, dans ces plages d'épaisseur est limitée par les transferts thermiques et/ou massiques interne et/ou externes.

Sur cette même figure, il est intéressant de remarquer que les vitesses de conversion sont peu différentes selon que l'épaisseur est de 2,5 ou 1,5 mm, suggérant que dans ces conditions opératoires un régime intrinsèque de conversion est atteint pour des épaisseurs de l'ordre de 2 mm. D'après la littérature (citée dans [TH2]), la taille limite au-delà de laquelle les mécanismes de transferts ne peuvent plus être négligés se trouve globalement entre 0,1 et 2 mm selon la nature de la biomasse, et les conditions opératoires (température, nature et composition du gaz réactif). Cependant, d'un regard critique, je pense que notre valeur de 2 mm est élevée au regard des résultats de la littérature et mériterait d'être confirmée par des études expérimentales spécifiques sur la recherche d'une taille critique.

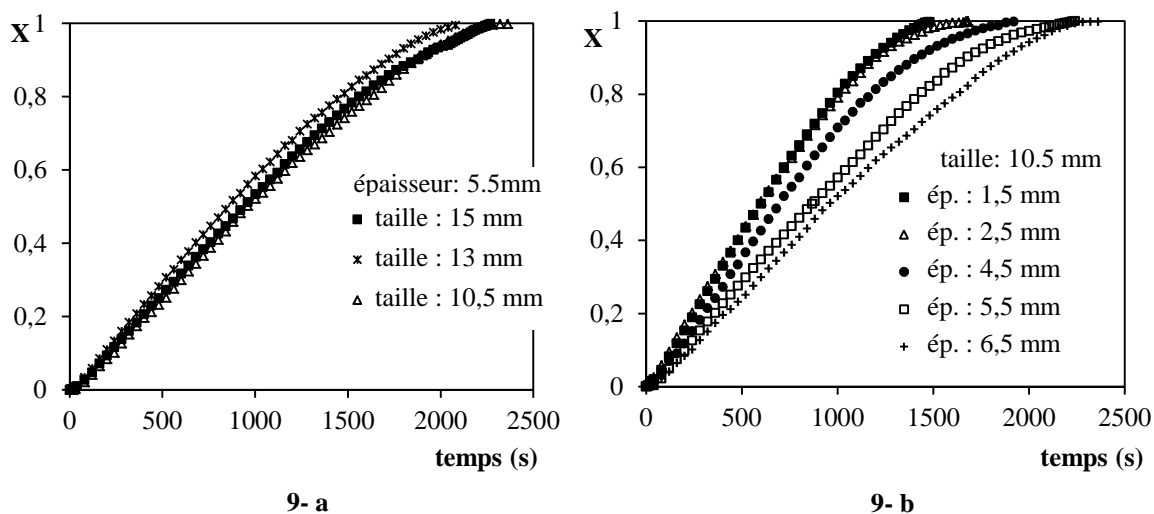


Figure 10 : Influence de la taille (9-a) et l'épaisseur (9-b) des particules sur le taux de conversion pendant la gazéification à la vapeur d'eau (900 °C, 0.2 atm H₂O).

IV.5. Atmosphère simple et atmosphère mixte

Dans un réacteur de gazéification, les particules sont soumises à une atmosphère réactive complexe dans laquelle la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène sont les principaux réactifs. Nous nous sommes par conséquent intéressés dans un premier temps à l'impact respectif de chacun de ces gaz réactifs sur la vitesse globale de conversion. De nombreuses études existent dans la littérature mais trop souvent menées dans des conditions dites chimiques, où les transferts de chaleur et de matières ne sont pas limitants. Ainsi, pour des plaquettes forestières industrielles, nous avons étudié et comparé l'influence de chacun de ces gaz réactifs sur la vitesse globale de conversion dans les conditions opératoires de températures [800-1050°C] et pressions partielles des réactifs [0,03-0,4 atm] proches de celles rencontrées dans les réacteurs industriels. La figure 11 illustre cette étude par un résultat qui montre clairement les différences observées entre chaque atmosphère et témoigne également de la pertinence du modèle numérique développé. Dans un deuxième temps, le modèle nous a permis de caractériser la situation thermochimique par l'observation de profils des grandeurs physiques au sein même de la particule. En ce qui concerne la gazéification du char par H₂O ou CO₂, pour des particules d'épaisseur 5,5 mm, nous avons montré que la réaction n'était pas limitée par des

phénomènes externes ou internes de transfert de chaleur [ACL9]. Par contre la figure 12 montre clairement la limitation significative par les transferts de matière internes au regard du gradient de pression partielle du gaz réactif dans la particule. Dans une atmosphère O_2/N_2 , nous avons montré que la limitation par les transferts massiques se traduisait par une réduction de l'épaisseur de la particule avec la conversion (modèle de type "shrinking core"), et une surchauffe de la particule due à l'exothermicité de la réaction [ACL9].

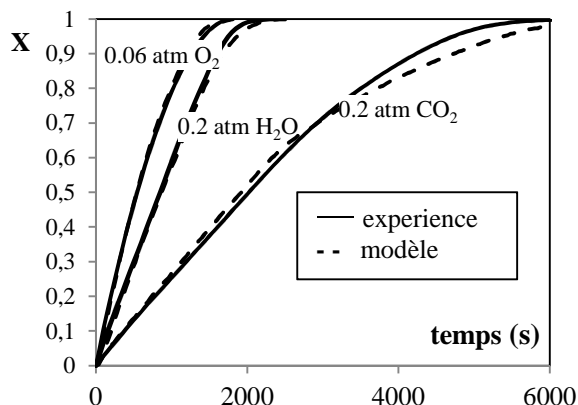


Figure 11 : Evolution du taux de conversion dans différentes atmosphères réactives ($T=900^{\circ}C$, $ep=5.5mm$)

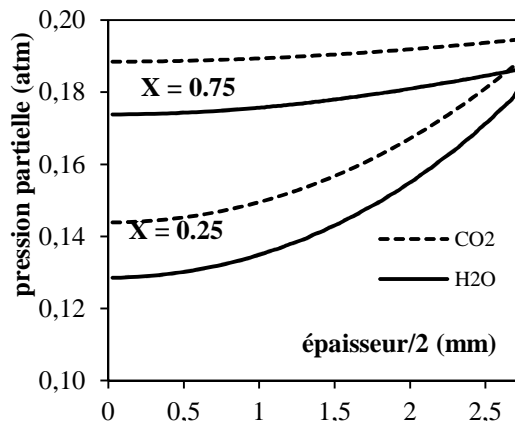


Figure 12 : Champs de pression partielle (modèle) dans la particule à 2 taux de conversion lors de la gazéification au H_2O , puis au CO_2

Ensuite nous nous sommes intéressés au cas d'une atmosphère mixte, constituée d'un mélange de deux gaz réactifs : H_2O et CO_2 . Peu d'études sont consacrées à l'effet simultané de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sur la conversion et il convient de préciser le manque de consensus qu'il existe quant aux cinétiques à adopter pour ce type de situation mettant en jeu plusieurs réactifs.

Lorsque deux réactifs ou plus sont en présence lors de réactions de surface, certains auteurs ont conclu en une compétition (inhibition) pour l'accès aux sites actifs [41-43]. Selon Robert et Harris [42], la conversion du carbone issu d'un charbon minéral due à son oxydation par un mélange $H_2O + CO_2$ est plus lente que celle due à la vapeur d'eau seule, dans la mesure où l'adsorption du CO_2 se fait au détriment de celle du H_2O et où la cinétique de gazéification au dioxyde de carbone est plus lente que celle à la vapeur d'eau. Certains de ces auteurs ont modélisé cette compétition en s'appuyant sur les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et sur la notion de taux de recouvrement des sites actifs :

$$r_{H_2O+CO_2} = (1 - \theta_{H_2O}) \cdot r_{CO_2} + (1 - \theta_{CO_2}) \cdot r_{H_2O} \quad \text{Eq. 14}$$

Où,

r_{CO_2} et r_{H_2O} sont les réactivités des réactions de gazéification du charbon dans des atmosphères simples.

θ_{CO_2} et θ_{H_2O} sont les taux de recouvrement des sites actifs lors de l'attaque du carbone respectivement par le monoxyde de carbone seul et vapeur d'eau seule. D'après la théorie de Langmuir, ces taux peuvent s'exprimer en fonction des constantes cinétiques d'adsorption et désorption. Nous verrons par la suite que dans le cas du charbon de bois, il n'y a pas d'inhibition de la réactivité par un des réactifs dans le cas d'une atmosphère mixte. Les modèles basés sur le taux de recouvrement des sites actifs ne sont donc pas applicables.

D'autres auteurs ont simplement conclu en une additivité des réactivités du charbon dans chaque atmosphère simple [44,45].

Nous avons mené des expériences en atmosphère mixte (H₂O et CO₂) sur notre dispositif expérimental afin d'évaluer la compétition ou non des réactifs pour l'accès aux sites actifs [ACL 12, TH2]. Dans ce but, nous avons maintenu constante la pression partielle de vapeur d'eau à 0.2 atm et avons fait varier la pression partielle de CO₂ de 0 à 0,4 atm. Les résultats révèlent qu'il n'y a pas de ralentissement de la cinétique globale de gazéification due à la présence des deux gaz réactifs. Au contraire, nous avons montré que la réactivité du charbon dans une atmosphère mixte était légèrement supérieure (de l'ordre de 10 %) à la somme des réactivités individuelles vis à vis de chaque gaz. Ce résultat suggérerait, comme observé par d'autres auteurs dans le cas du charbon minéral, qu'en atmosphère mixte, la présence d'un deuxième gaz rendrait accessibles des nouveaux sites à l'autre gaz, qui ne l'étaient pas en atmosphère simple.

Nos conclusions ne vont toutefois pas complètement dans le sens de celles de Guizzani [45]. Ce dernier, lors d'une étude récente sur le même dispositif expérimental, a démontré pour des charbons issues également de plaquettes forestières qu'il y avait additivité dans les réactivités et non synergie comme nous l'avons nous même observé. Il a confirmé ce résultat en montrant qu'une conversion du charbon causée par l'un quelconque des deux gaz était sans influence sur sa réactivité vis-à-vis de l'autre gaz. Il convient toutefois de préciser que son étude a été réalisée en régime intrinsèque alors que nous avons considéré dans la notre des particules de 5,5 mm d'épaisseur.

En conclusion, comme l'a proposé Guizzani, l'additivité des réactivités semble valide pour des petites particules dans lesquelles il n'y a pas de limitation par la diffusion des espèces. Mais, lorsque la taille des particules est plus importante, la réaction de gazéification à la vapeur d'eau pourrait faciliter l'accès du CO₂ au cœur de la particule. Ainsi la réactivité apparente en atmosphère mixte serait donc supérieure à la somme des réactivités de chaque gaz réactif en atmosphère simple. Toutefois, comme nous l'avons montré, la différence reste faible dans nos conditions opératoires et n'a pas été prise en compte par la suite.

IV.6. Simplification : détermination de fonctions "réactivité apparente"

De nombreux codes industriels ou académiques ont été développés pour étudier le comportement de réacteurs. Ils reposent sur la résolution des équations bilans de transferts de chaleur, de matière, et de quantité de mouvement dans des écoulements multiphasiques. Ces équations bilan font appel à des termes sources de production et consommation locales des espèces et d'énergie. En ce qui concerne les réactions hétérogènes (Eq. 1 à 3), ces termes sources de matière et d'énergie peuvent être calculés directement à partir des vitesses de conversion, comme suit :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_i = \left(\frac{dX}{dt}\right)_i \cdot m_0 \quad \text{terme source matière pour la réaction } i \quad \text{Eq. 15}$$

$$Q_{i,i} = \left(\frac{dX}{dt}\right)_i \cdot m_0 \cdot \Delta H_{r,i}^T \quad \text{terme source énergie pour la réaction } i \quad \text{Eq. 16}$$

Où $\left(\frac{dX}{dt}\right)_i$ est la vitesse de conversion due à la réaction i ,

m_0 , la masse initiale de la particule

et $\Delta H_{r,i}^T$, l'enthalpie de la réaction i à la température de réaction.

Le recours à des modèles simples de cinétiques intrinsèques n'est pas possible puisque à l'échelle de la particule nous avons vu que des limitations par les transferts interviennent et doivent être prises en compte.

Par conséquent, deux types de sous modèles sont couramment utilisés pour le calcul des vitesses de conversion :

- *les sous- modèles complexes* qui résolvent les équations de conservation à l'échelle de la particule [46, 47], comme celui que nous avons développé. Ils permettent une description fine des phénomènes physiques et chimiques à l'échelle des particules. L'évolution de la taille de la particule due à la conversion et la fragmentation peuvent également être prise en compte dans ceux les plus sophistiquées. L'inconvénient de cette approche de résolution à deux échelles (réacteur et particule) est que le sous modèle particule est résolu un nombre incalculable de fois, si bien que le modèle global est extrêmement couteux en temps de calcul et peu pratique d'utilisation.
- *les sous- modèles simplifiés* sont les plus largement utilisés pour exprimer les termes sources [48-52]. Ils consistent à exprimer la vitesse de conversion des particules en fonction de la cinétique intrinsèque de la réaction et de résistances diffusionnelles vis-à-vis des transferts externes de chaleur et de matière. Cette solution simplifie considérablement la modélisation à l'échelle du lit de particules car elle permet d'éviter une description fine de la particule. Néanmoins, ces sous modèles théoriques ne sont pas applicables à différentes tailles de particules, conditions opératoires, ou natures de biomasse. Par ailleurs, ils ne considèrent pas la diffusion interne dans la particule, étant donné que ce sont des modèles à cœur rétrécissant qui sont couramment utilisés pour exprimer la vitesse de conversion.

Ainsi, nous avons fait le choix de déterminer des expressions simples de la vitesse de conversion pour les réactions de gazéification du char capables de prendre en compte toute la complexité de la conversion à l'échelle de la particule, soit la cinétique intrinsèque des réactions et les transferts externes et internes de chaleur et de matière.

Nous avons développé trois corrélations des vitesses de conversion à l'échelle particule pour les trois réactions hétérogènes. Ces fonctions "réactivité apparente" dépendent d'un nombre limité de paramètres, cinq exactement, que nous avons précautionneusement sélectionnés. Il s'agit de :

- la *température* et la *pression partielle* du gaz réactif, soit les conditions opératoires ;
- une *constante cinétique*, la *porosité initiale*, et l'*épaisseur* comme représentatif des propriétés de la biomasse ;

Pour les trois réactions hétérogènes, les fonctions "réactivité apparente" ont été déterminées et permettent de prendre en compte la sensibilité de la vitesse de conversion d'une particule aux paramètres sélectionnés [ACL14, TH3]; elles sont de la forme :

$$R(X) = \left(\frac{dX}{dt} \right)_i = R(T, p_j, \epsilon_{p,0}, e_{p,0}, A_i) \quad \text{Eq. 17}$$

La mise en place de ces fonctions a nécessité, comme première hypothèse, de considérer la cinétique apparente indépendante de la conversion. En effet, les résultats expérimentaux des études précédentes ont montré que dans le cas des plaquettes forestières, la vitesse de réaction était constante jusqu'à 50% et ne diminuait significativement qu'au-delà de 90 % de conversion. Les valeurs de $\left(\frac{dX}{dt} \right)$ pour l'établissement des fonctions ont été calculées entre 0 et 50% de conversion.

En ce qui concerne le choix de paramètres qui contrôlent la vitesse de conversion, nous savons que la porosité et l'épaisseur évoluent lors de la conversion d'une particule. Mais, étant donné que dans notre

approche, la vitesse de conversion est considérée comme indépendante de la conversion, les évolutions de l'ensemble des propriétés du charbon avec la conversion sont supposées se compenser d'un point de vue cinétique. La réactivité apparente ne dépend donc que de la porosité et de l'épaisseur initiale.

Pour prendre en compte la nature du charbon, nous avons retenu le facteur pré-exponentiel A_i en raison de son influence sur la cinétique intrinsèque. Nous supposons que la sensibilité de la cinétique intrinsèque à la température (E_a) et à la pression partielle (n) est indépendante de la nature de la biomasse. Ceci est une hypothèse forte qu'il faudrait reconsidérer si les fonctions devaient être appliquées à des chars de biomasses très différents de ceux issus de plaquettes forestières.

Le développement de ces fonctions s'appuie sur une méthode originale qui fait intervenir le modèle particule développé et un plan d'expérience numérique. Ce dernier a permis dans un premier temps de définir les simulations pertinentes à réaliser, et dans un deuxième temps, d'établir une corrélation entre la réactivité apparente calculée par le modèle et les 5 paramètres sélectionnés.

La figure 13 illustre, pour la réaction de vapogazéification, la bonne sensibilité de la fonction calculée vis-à-vis des différents paramètres, dans leurs domaines de validité.

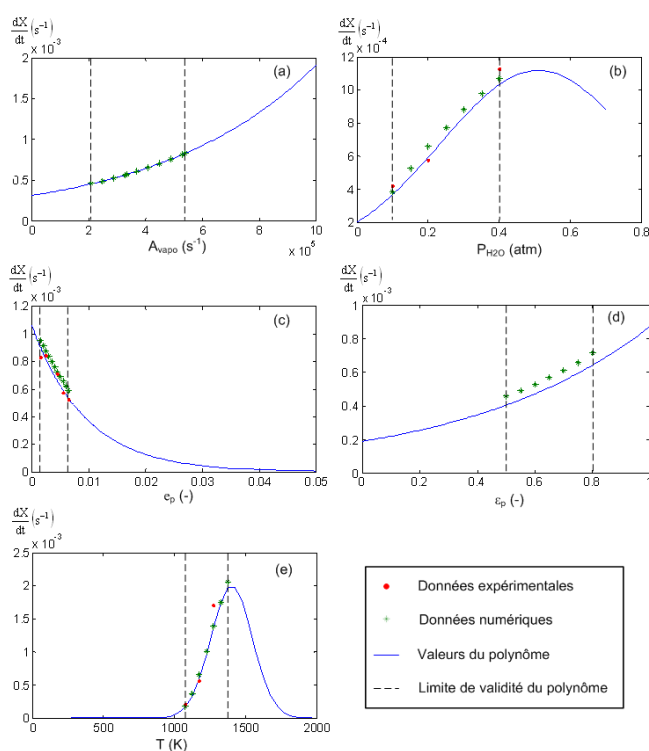


Figure 13 : Comparaison des réactivités apparentes calculées par la fonction avec celles données par le modèle numérique et mesurées expérimentalement.

Ensuite, ces fonctions, développées pour des charbons de plaquettes forestières, ont été validées pour un nouveau charbon issu de granulés de bois. Dans ce but, quelques expériences (3 au minimum par réaction) ont été nécessaires à l'échelle particule sur le réacteur macro-TG présenté précédemment (Ch II, §II.1). Pour chacune des réactions, le nouveau facteur pré-exponentiel a été déterminé par confrontation (minimisation des écarts) entre la vitesse de conversion mesurée expérimentalement et celle calculée par la fonction $R(X)$ [ACL 14].

En résumé, nous avons développé des fonctions "réactivité apparente" de gazéification d'une particule de charbon" pour les trois réactions hétérogènes de la gazéification. Ces fonctions, qui prennent en compte la complexité des phénomènes mis en jeu à l'échelle d'une particule, sont sensibles aux paramètres opératoires

et grandeurs physiques les plus influentes. Elles nous ont permis de calculer les termes sources réactionnels qui interviennent dans les équations de conservation du modèle de gazéification de charbon en lit fixe.

V. Synthèse

Nous avons produit un grand nombre de résultats expérimentaux sur la cinétique de gazéification d'une particule isolée, ce qui a permis d'améliorer les connaissances et qui constitue une base de données pour la modélisation.

Dans les conditions opératoires étudiées, la cinétique de conversion suit une évolution quasi-linéaire en fonction du temps et les particules conservent leur taille et forme initiale jusqu'à plus de 50 % de conversion.

Les mécanismes de transferts de matière interne et externe à la particule contrôlent la conversion si bien que l'hypothèse d'un équilibre massique local n'est pas valable dans nos conditions opératoires ; celle d'équilibre thermique local est par contre envisageable en vue de simplifier les modèles. De plus, les modèles classiques simples de conversion homogène ou à cœur rétrécissant ne permettent pas de reproduire l'évolution réelle de la conversion d'une particule dans nos conditions opératoires.

Pour des particules de dimension caractéristique supérieure à 20 mm, des phénomènes mécaniques de fragmentation ou fissuration apparaissent et facilitent la diffusion des réactifs dans la particule. La prise en compte de ces phénomènes d'un point de vue théorique dans les modèles est très complexe, mais, plus simplement, l'ajout d'un double critère de porosité critique et de gradient de porosité critique permet d'affiner la prédiction des modèles pour la conversion de grosses particules.

L'épaisseur d'une particule de charbon de plaquettes forestières est la dimension caractéristique vis-à-vis de sa cinétique de gazéification. Par ailleurs, la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse influence significativement la réactivité du char, en raison de son influence sur la surface réactive et sur la concentration en matières minérales. La surface réactive reste aujourd'hui une grandeur difficile à estimer ; la surface spécifique n'étant clairement pas un bon indicateur, nous avons montré que la surface des méso- et macro-pores en était un meilleur.

Dans une atmosphère mixte composée de deux gaz réactifs, il n'y a pas d'inhibition de la réactivité liée à la compétition entre les réactifs pour l'accès aux sites actifs. A l'échelle de la particule, il y aurait au contraire une légère synergie. Cependant, l'hypothèse d'additivité des réactivités du charbon vis-à-vis de chaque gaz nous semble acceptable.

L'évolution de la réactivité pendant la conversion est difficile à appréhender d'un point de vue théorique. Dans l'objectif de décrire des cinétiques de réactions, nous pensons qu'une approche empirique basée sur la notion de "fonction de surface" est aujourd'hui la seule qui permette d'intégrer de manière exhaustive toute la complexité des phénomènes mise en jeu au niveau des sites actifs qui contrôlent son évolution.

Et finalement, l'aboutissement de nos travaux est la détermination de trois fonctions qui expriment la réactivité apparente de gazéification d'une particule de charbon de bois sous H_2O , CO_2 , ou O_2 , et qui intègrent toute la complexité des phénomènes mis en jeu à l'échelle de la particule. Ces fonctions dépendent des conditions opératoires – température et pression partielle du réactif - et des propriétés de la particule de charbon : porosité, épaisseur et réactivité. Elles peuvent être utilisées pour le calcul des termes sources dans les modèles numériques de réacteur.

Chapitre III

Gazéification de charbon en lit fixe continu

I. Caractérisation fine du lit fixe

I.1. Conception d'un réacteur original de recherche

Au démarrage de ce projet, notre constat était que la mauvaise connaissance du comportement de ce type de réacteur était liée à l'absence de dispositifs expérimentaux instrumentés spécifiques. Ainsi nous avons conçu et dimensionné le réacteur LifX, pilote qui nous permis d'accéder à une nouvelle connaissance de l'évolution des grandeurs physiques au sein même du lit fixe réactif, et donc du comportement de ce milieu. Une attention particulière a été portée à la maîtrise des conditions opératoires et à l'instrumentation. La réception de ce réacteur a été effective en Juin 2004, et depuis cette date il est en évolution constante afin d'optimiser le fonctionnement, d'améliorer son potentiel analytique, et d'élargir son domaine d'application.

Le réacteur LifX (figure 14) est un tube en acier inoxydable réfractaire (4) de 20cm de diamètre et de 160cm de hauteur. L'isolation thermique (5) du réacteur est réalisée à l'aide d'une couche de laine céramique de 20cm d'épaisseur.

L'atmosphère réactive constituée d'un mélange $N_2/H_2O/CO_2/O_2$ est générée par deux brûleurs au propane (3) de 15kW chacun situés dans la chambre de combustion et par un générateur de vapeur d'eau (8) d'une puissance installée de 10kW. Un convoyeur à bande (1) permet l'alimentation continue en char par le haut du réacteur. Deux vannes pneumatiques (2) fonctionnant en cycle alterné, assurent l'étanchéité du réacteur pendant l'alimentation. A l'intérieur du réacteur, le lit de char, qui peut atteindre 80cm de hauteur, repose sur une sole perforée (9).

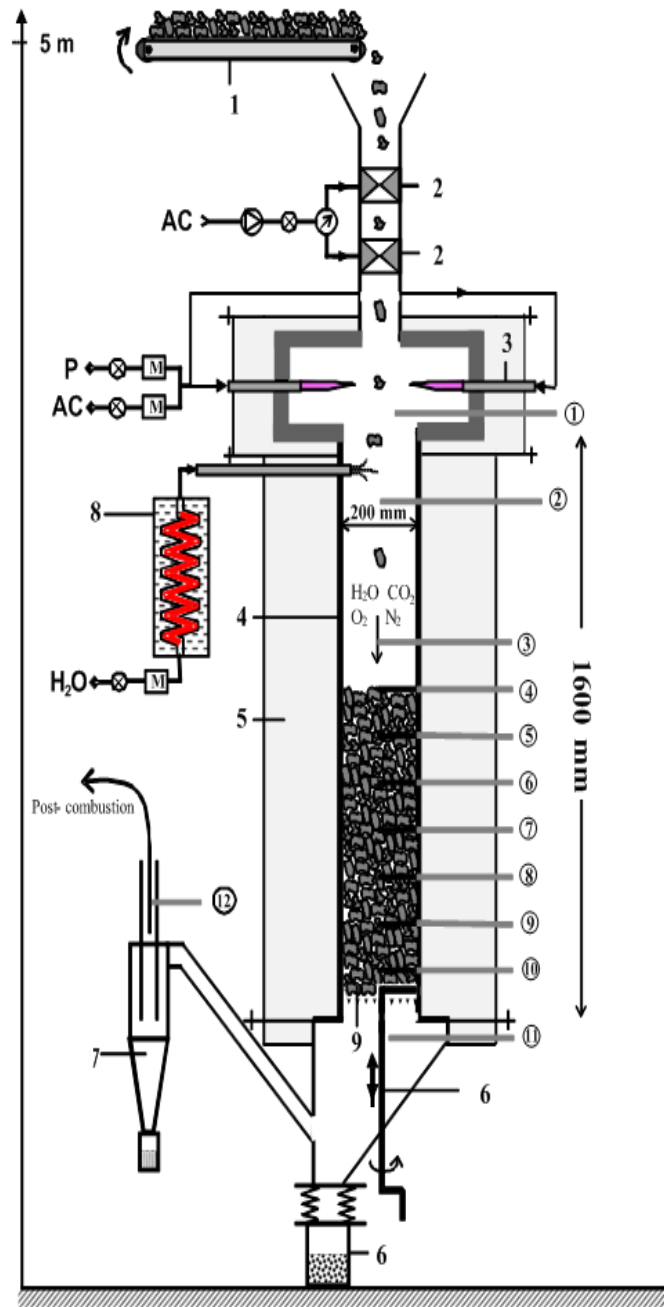
Un système de d'extraction du résidu solide (6) est actionné manuellement afin de maintenir le lit à une hauteur constante : 65cm pour nos expériences. L'augmentation de la hauteur du lit est observée grâce à un thermocouple de contrôle (T_4) qui permet de piloter l'extraction environ toutes les 10 min environ. Les gaz produits passent par un cyclone (7) avant d'être envoyés dans un réacteur de post combustion. Les résidus solides sont récupérés à l'aide du système de décendrage (6) et du cyclone (7).

Une expérience dure entre 12 et 14h et se déroule en trois phases successives : une phase de chauffage du réacteur (~3h30), une phase de régime transitoire (~4h) et une phase de régime permanent.

Une attention particulière a été portée à la maîtrise des conditions opératoires. La température du gaz d'attaque du lit et la concentration de l'atmosphère réactive sont contrôlés par le brûleur propane et le générateur de vapeur surchauffé. La teneur en oxygène est ajustée à une valeur de 3 % afin de simuler la présence d'oxygène résiduel relevée dans les réacteurs industriels.

L'alimentation en char se fait à un débit de l'ordre de 50 g/min. L'utilisation d'un convoyeur à bande sur lequel une masse connue est étalée précisément permet de garantir la régularité du débit. Les deux vannes pneumatiques en fonctionnement alterné ne perturbent pas le procédé continu dans la mesure où le temps

d'ouverture des vannes (1 minute) est court comparé au temps de séjour du char dans le réacteur (plusieurs heures).



- (1) Convoyeur-doseur de char ; (2) Vannes pneumatiques ; (3) Brûleurs au propane ; (4) Tube en inox réfractaire ; (5) Isolation céramique ; (6) Système de décendrage ; (7) Cyclone ; (8) Injecteur de vapeur d'eau ; (9) Sole ; (AC) Air comprimé ; (P) Propane ; (H₂O) Vapeur d'eau
- ① Capteur de pression P₂, P₇ et P₁₁ / Thermocouples T_i / Echantillonnage des gaz pour analyse
- Ⓜ Débitmètre régulateur massique

Figure 14 : Schéma de principe du réacteur à lit fixe continu (Lif'X).

Le contrôle de la hauteur du lit de char est un point sensible du réacteur. Le hauteur du lit varie en raison de l'alimentation en charbon, de la consommation et du tassement du lit de charbon et de l'extraction des

résidus solides en bas du réacteur. Nous avons fait le choix d'opérer le réacteur en maintenant constant le débit de char alimenté, et de contrôler la hauteur en ajustant le débit d'extraction. La détection de la hauteur du lit reste problématique ; les méthodes optiques ne sont pas utilisables dans cette atmosphère poussiéreuse et à haute température. Les techniques tactiles sont difficiles à mettre à œuvre en raison de la faible densité du lit de charbon et des niveaux de température, pour atteindre une précision acceptable. Les mesures par pertes de charge ne sont pas suffisamment précises et d'autant moins ici en raison des très faibles valeurs mesurées. Ainsi nous avons testé et validé une méthode de détection qui s'appuie sur la mesure donnée par un thermocouple à la surface du lit. La température qu'il indique est très sensible au fait qu'il est ou non recouvert de bois, et permet donc de piloter le système d'extraction dans le but de maintenir la hauteur du lit constante. L'extraction est opérée toutes les 10 min, si bien que les fluctuations de la hauteur du lit ont été estimées à ± 2 cm.

Les principaux paramètres opératoires peuvent varier dans les plages suivantes :

- Concentration en vapeur d'eau, de 13 à 50 %;
- Température d'attaque du lit, de 700 to 1050 °C;
- Débit massique de charbon, de 0,5 to 4 kg/h.

L'instrumentation est un point fort de cet outil : des piquages de prélèvement et de mesure ont été positionnés tous les 10 cm le long du lit fixe permettant de connaître en continu, la température, la pression, et la composition du gaz, et de piéger les gaz condensables. Les piquages sont disposés de façon hélicoïdale afin de perturber au minimum l'écoulement. Une ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz et de piégeage des condensats a été conçue et réalisée au laboratoire. Cet aspect (échantillonnage et analyse) est une compétence forte de notre équipe, développée depuis plus de 15 ans aux travers de projets de recherche et d'expertise.

Par ailleurs, nous avons mis au point une technique originale de prélèvement du lit en plusieurs tranches après arrêt de l'installation. Des mesures de profils de taux de cendres du char, de densité du lit et de vitesse des particules au sein du lit viennent compléter des mesures de température et de concentration des espèces gazeuses. Le profil de conversion du char peut ainsi être établi selon trois méthodes différentes et indépendantes, par des mesures :

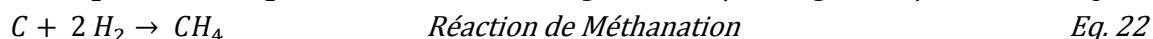
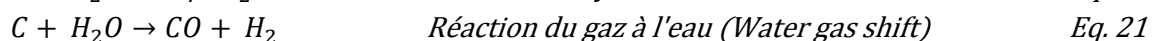
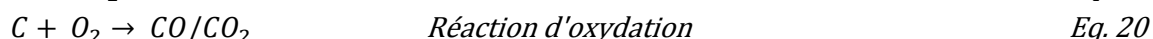
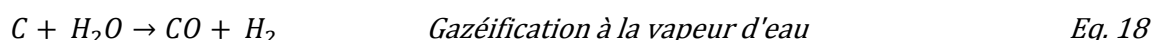
- des taux de cendres dans les résidus;
- des couples densité/vitesse des particules;
- des concentrations locales des espèces carbonées dans le gaz.

A noter que les deux premières méthodes, basées sur le prélèvement physique du lit, permettent d'accéder à une meilleure résolution spatiale des mesures, avec un point tout les 2 à 3 cm. Cet aspect est particulièrement intéressant pour caractériser les premiers centimètres du lit qui sont extrêmement réactifs.

I.2. Quelles sont les contributions des principales réactions mises en jeu sur les productions/consommations d'espèces et d'énergie ?

A partir des résultats expérimentaux collectés en régime stationnaire, des bilans précis de matière et de chaleur ont été établis afin de confirmer la fiabilité du réacteur, de l'instrumentation, et des méthodes proposées. Les bilans matière et énergie étaient satisfaisants avec des différences entre les flux entrants et sortants (ramenés au flux entrants) inférieurs à 5 % massique pour le bilan de matière et 10 % pour le bilan énergie.

En s'appuyant sur les bilans massiques, nous pouvons déterminer les contributions respectives des principales réactions mises en jeu sur les productions et consommations des espèces gazeuses en termes de matière et d'énergie [ACL 7]. La méthode que nous avons proposée consiste à considérer un nombre restreint de réaction pour s'assurer de l'unicité de la solution ; nous avons retenu les réactions suivantes :



La réaction de reformage du méthane n'a pas été prise en compte car négligeable dans nos conditions opératoires de basses températures et pression totale.

La contribution de chacune de ces cinq réactions est ajustée en minimisant l'écart entre les débits molaires calculés et mesurés pour chaque espèce : H_2 , O_2 , CH_4 , CO , H_2O , CO_2 , et carbone solide. Ainsi, par exemple, dans le cas de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon issu de plaquettes forestières de pin, les contributions respectives de chaque réaction à la consommation/production des espèces sont présentées en figure 15. Notamment en ce qui concerne la consommation du carbone solide (figure 15-a), la responsabilité de chaque réaction est la suivante :

- Gazéification hétérogène à la vapeur d'eau : 81%
- Oxydation : 11%
- Gazéification au dioxyde de carbone : 6%
- Méthanation: 1%

La gazéification au CO_2 est négligeable ici devant celle de gazéification à la vapeur d'eau. Ceci s'explique par la différence dans les cinétiques des réactions mais aussi par la faible teneur en CO_2 dans le gaz réactif [53, 54]. A noter sur la figure 15-b, la contribution significative de la réaction de gaz à l'eau (WGS) à la production d'hydrogène total (22 %), le reste provenant de la gazéification à la vapeur d'eau.

Les contributions de chaque réaction au bilan d'énergie ont également été calculées et comparées aux autres sources d'énergies telles que les chaleurs spécifiques des gaz et du char et les pertes thermiques (figure 16). Au niveau des sources d'énergie (figure 16-a), l'apport énergétique des réactions exothermiques d'oxydation et du gaz à l'eau n'est pas négligeable, avec respectivement ici 16.5 et 8.6% du total entrant. La chaleur sensible apportée par les gaz chauds des brûleurs et du générateur de vapeur d'eau représente la part principale, 75%. Concernant les consommations d'énergie (figure 16-b), 41 % du total l'est par la vapogazéification et 44 % se retrouve dans la chaleur spécifique des gaz chauds en sortie. A noter que les pertes thermiques par la paroi extérieure du réacteur sont importantes (~ 10%), largement supérieures à celles rencontrées sur les réacteurs industriels (généralement inférieures à quelques pourcents).

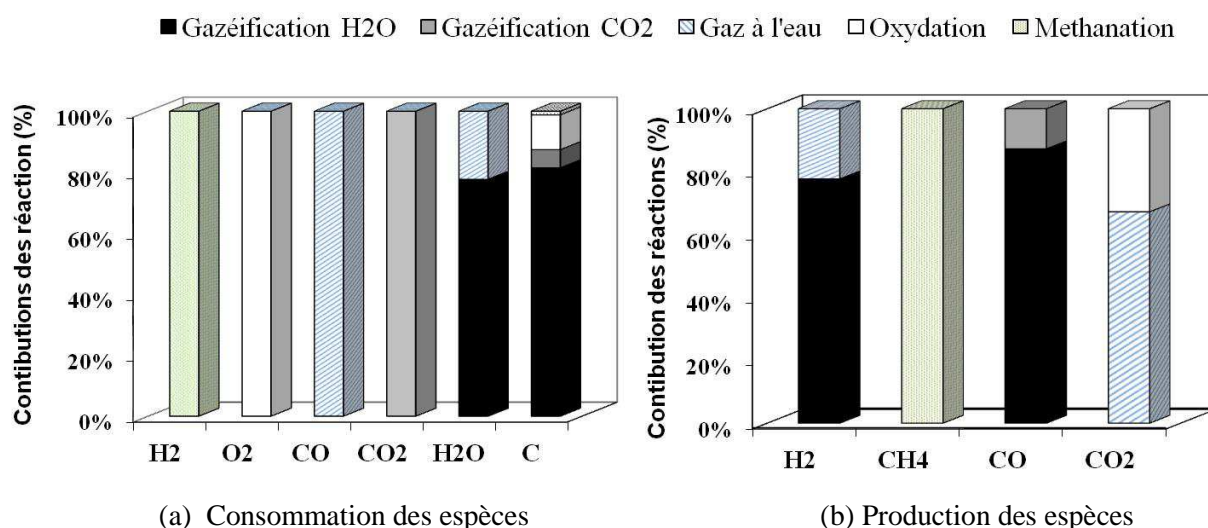


Figure 15 : Contributions des réactions à la consommation(a) et à la production (b) des espèces
($T = 1020^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2\text{O}], [\text{CO}_2], [\text{O}_2] = 30, 8, 3\%$).

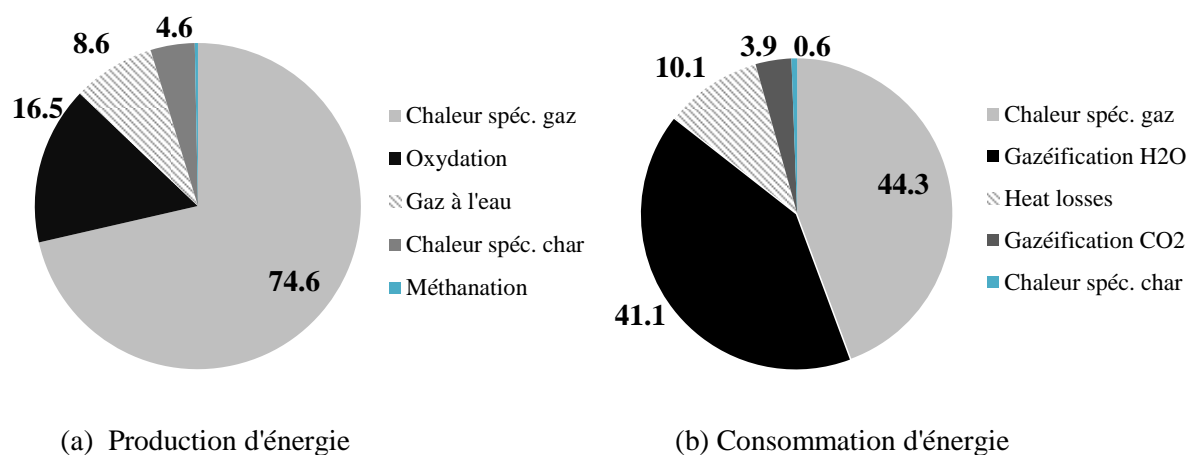


Figure 16 : Répartition sources de production (a) et consommation(b) de chaleur dans le lit de charbon (%)
($T = 1020^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2\text{O}], [\text{CO}_2], [\text{O}_2] = 30, 8, 3\%$).

Par ailleurs, nous avons également montré que, dans les gammes de températures et de concentrations en vapeur d'eau étudiées, les contributions de chaque réaction et les répartitions des sources de production/consommation d'énergie ne sont que peu influencées par des variations des conditions opératoires. L'effet le plus notable est que à de faibles concentrations en vapeur d'eau ($\sim 13\%$), il se produit une inversion de la réaction du gaz à l'eau (WGS), qui consomme alors de l'hydrogène et du dioxyde de carbone, pour produire du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

I.3. Comment évoluent les grandeurs physiques le long du lit de charbon ?

Des exemples de profils, au sein du lit, de la température, de la concentration des espèces, de la conversion du carbone, de la densité et de la vitesse d'écoulement du lit de solides sont présentés sur la figure 17 présente les mesures

Cet ensemble de données nous a permis de valider le modèle numérique développé (§ II), mais avant cela, d'apporter des informations nouvelles quant à la compréhension du comportement thermochimique et mécanique du lit fixe.

Ces graphes illustrent clairement qu'il existe une première zone très réactive inférieure à 5cm d'épaisseur dans laquelle toutes les grandeurs mesurées évoluent rapidement, et qui contribue à la conversion de la majorité du charbon en gaz de synthèse. En effet pour les charbons de plaquettes forestières gazéifiés dans des conditions de référence (1030°C, 28% H₂O), en 5 cm, la vitesse et la densité diminuent respectivement de 57% et 55%, et la conversion atteint 70%. A 10 cm de profondeur dans le lit, 90% d'H₂ et de CO sont déjà produits. Les méthodes liées à l'échantillonnage du solide dans le lit (méthode 1 et 2), nous ont permis ici par exemple de mesurer une conversion d'environ 62% à seulement 3 cm de la surface du lit.

Ensuite, une deuxième zone plus large est observée dans laquelle les grandeurs mesurées évoluent lentement. La principale raison est le ralentissement des cinétiques des réactions causé par la chute de température, de plus de 150°C, au sein du lit. Ce résultat est cohérent avec l'étude à l'échelle particule au cours de laquelle nous avons montré que la durée de conversion complète d'une particule de char de 10 mm dans une atmosphère à 20 % de vapeur d'eau d'une particule est de 32 min à 930 °C et 108 min à 830 °C (ch. 2, figure 6), soit 4 fois plus lente pour 100°C d'écart. Il est important de préciser que ce découpage net en 2 zones existe aussi de manière très similaire pour des températures d'attaque du gaz réactif plus faibles (970°C), et également pour des concentrations en vapeur d'eau plus faibles (13%).

L'augmentation des concentrations en CO et H₂ associée à la diminution de celle en H₂O n'est pas surprenante au regard de la prédominance de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau du char. Par contre, il est intéressant de remarquer que la concentration en CO₂ reste quasiment constante le long du lit. On peut supposer que la réaction de gazéification au CO₂ qui consomme du CO₂ et celles de combustion du char et de WGS (gaz à l'eau) qui produisent du CO₂ se compensent.

Les mesures de la vitesse de déplacement du solide constituent des données précieuses pour l'étude du phénomène du tassement et pour le calcul du temps de séjour du charbon dans le réacteur : il est de 6 heures dans nos conditions opératoires de référence.

Des mesures des pertes de charge dans le lit ont été réalisées et ont révélées par contre une limite de notre dispositif expérimental au regard des enjeux industriels. La perte de charge de la zone de conversion est de l'ordre de 13 mbar pour un lit de charbon de plaquettes forestières. Même dans ce cas, à plus de 95% de conversion, la perte de charge est très faible par rapport à celle observée dans les réacteurs industriels. Cette différence peut s'expliquer par :

- le taux de conversion inférieur à celui atteint dans certains réacteurs industriels (97-98%) ;
- la faible quantité de particules fines (<0,5 mm) dans notre charbon d'alimentation ;
- des passages préférentiels au niveau de la paroi plus importants à cause de la taille du réacteur ;
- la fragmentation du charbon plus importante induite par les systèmes d'extraction des réacteurs industriels.

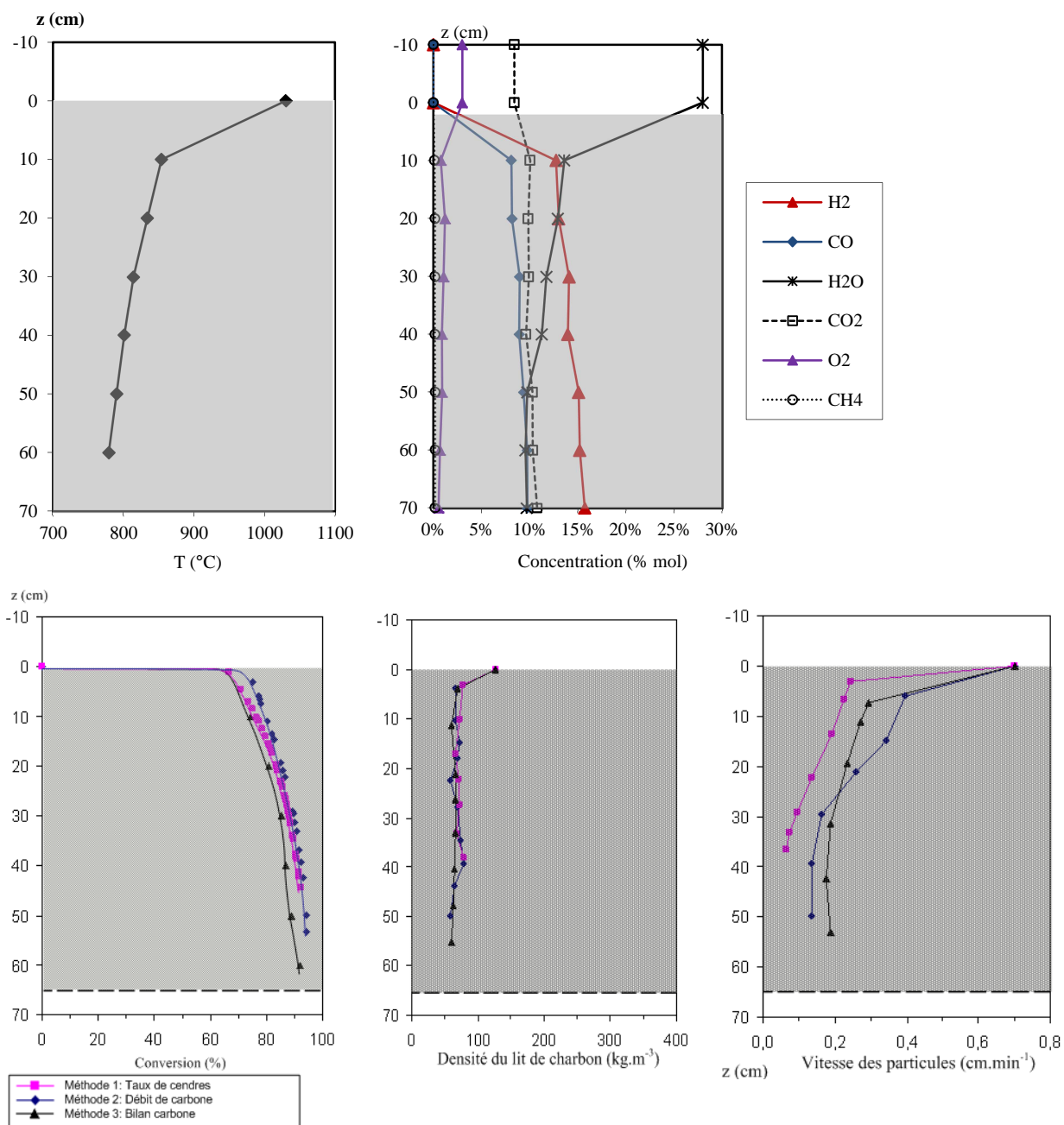


Figure 17 : Profils de température (a), de concentrations molaires des espèces gazeuses (b), de conversion (c) et de densité du lit (d), et de vitesse des particules (e) lors de la gazéification de charbons de plaquettes forestières (T° d'attaque du gaz entrant, 1030°C ; concentration en H_2O , 28%).

I.4. Le tassement du lit pendant la gazéification

Le tassement du lit de charbon (ou compaction) joue un rôle majeur dans le dimensionnement des réacteurs. Il a un impact direct sur l'efficacité du procédé (conversion carbone) et sur la conduite de la zone de gazéification (perte de charge). Il a clairement été observé dans nos expériences par une chute de la vitesse des particules le long du réacteur. Nous avons donc cherché, en nous basant sur les résultats expérimentaux précédents, à déterminer les phénomènes responsables de la compaction. Dans ce but nous avons comparé le comportement de deux charbons bien différents en terme de densité : un Charbon de Plaquettes Forestières (dénommé CPF par la suite) et un Charbon issu de Granulés de bois (dénommé CG), beaucoup plus dense.

Dans le but de la quantifier, nous avons proposé d'exprimer la compaction comme le ratio entre la vitesse initiale des particules (à la surface du lit) et la vitesse à une hauteur h donnée du lit :

$$C = \frac{v_{char}^0}{v_h} \quad \text{Eq. 23}$$

Tout d'abord, il est pratique de prendre comme références les évolutions théoriques du tassement selon la conversion dans les deux situations simplifiées où les régimes de conversion des particules sont soit homogène, soit en surface des particules (cœur rétrécissant) (figure 18).

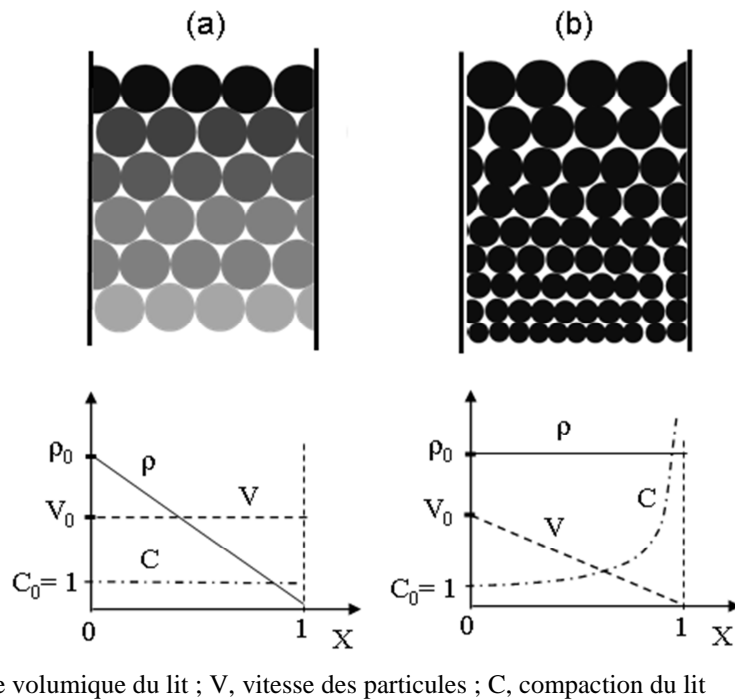


Figure 18 : Evolution de la densité et de la vitesse en fonction de la conversion d'un lit de charbon composé de particules monodisperses dans deux cas idéaux de régime de conversion des particules : conversion homogène (a) et conversion de surface (b)

- Dans le cas de la conversion homogène (figure 18-a), il n'y a pas compaction du lit (C est constant) : la taille des particules reste constante tout le long de leur conversion ; la densité du lit diminue linéairement de sa valeur initiale jusqu'à 0 (pour 100% de conversion) ; la vitesse reste constante.
- Dans le cas de la conversion de surface (figure 18-b), la taille des particules diminue linéairement avec la conversion : on peut montrer que, sous l'hypothèse d'un lit de sphères monodisperses composées de carbone uniquement, et dans lequel la porosité inter particulaire ne varie pas, la vitesse de déplacement du lit diminue également linéairement de sa valeur initiale jusqu'à 0 (pour 100% de conversion). Dans

ces conditions, la densité du lit reste constante. En conséquence, la compaction augmente avec la conversion de 1 jusqu'à l'infini conformément à l'équation suivante :

$$C = \frac{v_{char}^0}{v_h} = \frac{v_{char}^0}{v_{char}^0 - v_{char}^0 \cdot X} = \frac{1}{1-X} \quad \text{Eq. 24}$$

Dans le cas de nos expériences, le tassement $C(X)$ calculé pour le lit de charbon de plaquettes forestières (CPF) et de granulés (CG) en fonction de la conversion est présenté sur la figure 19.

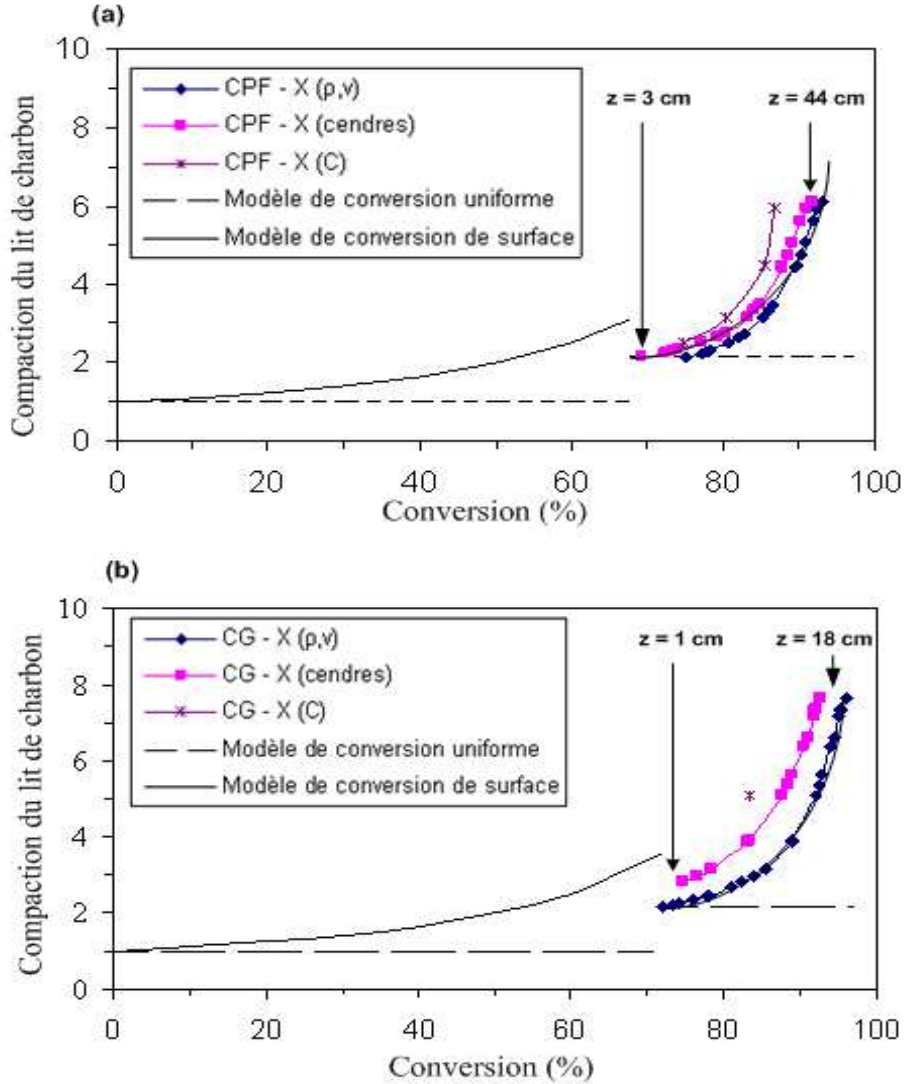


Figure 19 : Tassement du lit en fonction de la conversion pour les Charbons de plaquettes Forestières (CPF) (a) et les Charbons de Granulés (CG) (b)

Sur chacun des deux graphiques, les trois courbes expérimentales tracées correspondent aux trois méthodes indépendantes du calcul de la conversion [ACL 11]. Nous avons également tracé entre $X=0$ et $X \approx 70\%$ les courbes théoriques que suivrait le tassement $C(X)$ dans les deux situations "idéales" de conversion homogène et de surface, discutées précédemment.

Pour le lit de CPF (figure 19-a), la compaction est de 2,1 à 70% de conversion ($z \sim 3 \text{ cm}$). Au-delà de 70% de conversion, où tous les points expérimentaux sont présents, la compaction augmente jusqu'à 6 à 95% de conversion ($z \sim 44 \text{ cm}$).

Pour le lit de CG (figure 19-b), la compaction est de 2,1 à $\sim 70\%$ de conversion ($z \sim 1 \text{ cm}$). Au delà, la compaction atteint 7,6 à 95% de conversion ($z \sim 18 \text{ cm}$).

En comparant les courbes expérimentales à celles issues des modèles de conversion théorique idéaux, nous observons que:

- dans la première zone, avant 70% de conversion, aucun des deux modèles n'est capable de prédire le tassement du lit : des modèles plus sophistiqués sont nécessaires.
- Au-delà de 70% de conversion, l'évolution de la compaction des deux lits est proche de celle simulée par le modèle de conversion de surface. Ce dernier s'avère donc approprié pour prédire le tassement entre 70 et 95% de conversion.
- Ces conclusions sont valides pour des chars dont la densité est faible (CPF) ou élevée (CG).

Néanmoins, nous pensons que ces modèles simples, même au-delà de 70 % de conversion, ne décrivent pas les mécanismes qui sont réellement à l'origine de la compaction. En effet, au-delà de la réduction du diamètre des particules due au régime de conversion de surface, de nombreux autres phénomènes sont responsables de la compaction : les phénomènes mécaniques de fragmentation et les phénomènes de réarrangement des particules. Ci-dessous, nous proposons une discussion sur l'impact de chacun des phénomènes sur la compaction observée pour les deux charbons d'étude (tableau 4).

(i) La diminution de la taille des particules due à un régime de conversion de surface

- Dans le cas du lit de CPF, nous pensons que l'impact de ce phénomène sur la compaction est faible. En effet, nos études précédentes [ACL3, TH2] dans des conditions opératoires similaires ($T < 1100^{\circ}\text{C}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} < 30\%$), on montré que le régime de conversion des particules de charbon était proche d'un régime uniforme et que la taille des particules restait constante jusqu'à 60% de conversion. Au-delà de 60%, la réduction de la taille des particules est causée par la fragmentation plutôt que par la conversion.
- Pour le lit de CG composé de particules de densité élevée, nous pensons que le régime de conversion est proche d'un régime de surface en raison de limitations diffusionnelles internes importantes. Une diminution de la taille des particules due à un régime de surface est ici envisageable.

(ii) La fragmentation

Une fragmentation des particules contribue au tassement du lit en augmentant l'étalement de la dispersion granulométrique et favorise donc un réarrangement des particules. La fragilité mécanique des particules, la pression statique du lit exercée sur les particules, et la friction entre les particules ou entre les particules et la paroi du réacteur sont les principales causes de la fragmentation.

- La fragilité mécanique dépend de la porosité intra-particulaire et de la structure du carbone. Plus une particule est poreuse, plus elle est fragile. L'impact de ce phénomène sur la compaction est plus important pour le lit de CPF pour deux raisons. Tout d'abord, la porosité initiale des CPF est plus élevée, 0,74 au lieu de 0,51 pour les CG. De plus, contrairement aux CG, le régime de conversion des CPF est proche du régime uniforme ce qui a pour conséquence une augmentation de la porosité des particules et donc de leur fragilité avec la conversion.
- La pression statique causée par le poids du lit de charbon peut aussi affecter la fragmentation, d'autant plus qu'elle augmente avec la conversion, ce qui accroît le risque de fragmentation. Nous avons montré

que son potentiel impact sur la fragmentation est très faible, puisque cette pression statique atteignait au maximum 350 Pa à 95 % de conversion pour les deux types de lit de charbon.

- La friction impacte la fragmentation si la vitesse des particules est importante. Ce phénomène semble toutefois négligeable dans ce type de réacteur au vue des faibles vitesses des particules : la vitesse maximale est de 7 et 3 cm/min pour respectivement les CPF et CG.

(iii) Le réarrangement des particules

Le réarrangement des particules durant leur déplacement peut être à l'origine du tassement du lit. Ce phénomène est accentué par la dispersion de la taille des particules et de leur forme. Ici, les particules de CPF présentent une distribution granulométrique initiale plus étalée que celle des CG qui ont été produites à partir de granulés aux dimensions standardisées. Les CPF sont donc plus aptes au réarrangement.

Pour conclure, la compaction observée, bien qu'assez proche pour les deux lits de charbons, n'est pas causée par les mêmes phénomènes. L'analyse des + et – dans le tableau 4 permet de conclure que la compaction est principalement contrôlée par :

- la fragilité des particules, qui augmente avec la conversion pour un charbon de faible densité (CPF) ;
- le régime de conversion proche d'un régime de surface pour un charbon de haute densité.

Cependant, par rapport aux connaissances actuelles, il nous est impossible d'évaluer de manière quantitative l'impact de ces phénomènes sur le tassement.

	CPF	CG
Diminution de la taille des particules due au régime de conversion de surface	+	++
Fragmentation		
Fragilité mécanique: - densité initiale	+	-
- augmentation de la porosité due à la conversion	+	-
- structure (fracture)	+	-
Pression statique du lit de charbon	-	+
Frictions entre les particules	-	-
Réarrangement des particules	+	-

Tableau 4 : Contribution des différents phénomènes au tassement du lit de CPF et de CG.

II. Modélisation

II.1. Description du modèle numérique

La modélisation de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon nécessite de considérer l'ensemble des phénomènes physicochimiques qui ont lieu aussi bien à l'échelle du lit qu'à celle de la particule (figure 20). Une approche à deux échelles requiert un modèle de lit et un sous-modèle de la particule :

- A l'échelle du lit, la résolution des équations de conservation permet de prédire le comportement du lit fixe continu lors de sa gazéification, c'est-à-dire de déterminer les champs des grandeurs physiques telles que la température et la composition des gaz, la densité et la vitesse du lit ou la perte de charge.
- A l'échelle de la particule, la résolution des équations de conservation permet de déterminer la cinétique apparente de conversion qui est à l'origine des flux de matière et de chaleur échangés entre les particules et la phase gazeuse β .

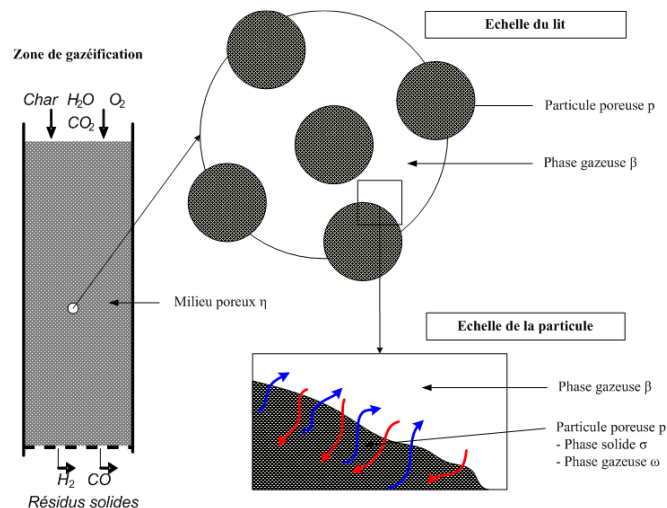


Figure 20 : Les deux échelles d'observation du milieu poreux

Les modèles à deux échelles sont complexes à développer et ne sont pas garant d'une meilleure prise en compte du tassement lit. De plus, ils engendrent des temps de calcul très longs, qui pénalisent fortement leur utilisation pour des applications pratiques telles que le dimensionnement et l'optimisation de réacteurs.

Pour ces raisons, nous avons privilégié une approche simplifiée : ; le modèle développé présente les caractéristiques suivantes :

- Le lit de charbon est considéré comme un milieu poreux continu η constitué d'une phase gazeuse β et d'une phase solide carbonée σ ;
- Les équations classiques de conservation sont résolues à l'échelle du lit uniquement ;
- Concernant les réactions homogènes, nous supposons qu'elles se produisent dans la phase gazeuse β uniquement. Le calcul de leur cinétique s'appuie sur des modèles de la littérature.

L'originalité du modèle repose sur la prise en compte :

- de la cinétique apparente des réactions hétérogènes, par des fonctions qui intègrent la complexité des phénomènes mis en jeu à l'échelle de la particule (ch II);
- du tassement du lit, à l'aide d'une fonction "tassement" déterminée à partir des résultats expérimentaux sur le réacteur à lit fixe.

Le tassement du lit de particules est un phénomène clef de la gazéification du lit fixe continu de charbon. Il influence notamment le temps de séjour des particules et la perte de charge dans le réacteur. A titre d'exemple, la vitesse au bas du réacteur peut être 30 fois plus faible que celle à l'entrée du réacteur.

Cependant, le tassement est très complexe à décrire. Il est contrôlé par la réduction de la taille des particules due à la consommation de carbone et par des phénomènes mécaniques tels que la fragmentation, la fracturation, la friction et le réarrangement des particules. En raison de cette complexité, de nombreux auteurs ne prennent pas en compte le tassement dans leur modèle [9, 30, 55, 56]. Certains [48, 57-59] adoptent simplement un modèle de réaction à cœur rétrécissant à l'échelle de la particule pour modéliser le tassement du lit.

Sachant que le tassement agit directement sur la vitesse et sur la densité du lit de charbon. Pour décrire l'impact du tassement, nous avons fait intervenir la vitesse du solide dans l'équation de conservation de la phase solide carbonée :

$$\text{div}(C_{\sigma/\eta} \cdot U_{\sigma}) = St_C \quad \text{Eq. 25}$$

Où,

St_C [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] est le terme source de consommation de carbone par les trois réactions hétérogènes.

$C_{\sigma/\eta}$ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], la concentration molaire de carbone dans le milieu poreux

U_{σ} [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], la vitesse du solide.

Nous avons supposé que la vitesse du solide U_{σ} est homogène sur la section du réacteur et varie uniquement en fonction de l'axe z . Son calcul se fait à partir d'une fonction tassement $C(X)$:

$$U_{\sigma}(X) = U_{\sigma,0}(X) \cdot C(X) \quad \text{Eq. 26}$$

La fonction $C(X) = \frac{U_{\sigma}(X)}{U_{\sigma,0}}$ prend en compte l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors du tassement.

Elle a été déterminée expérimentalement à partir des profils de vitesse et de conversion au sein du réacteur, pour deux charbons de densités très différentes : l'un issu de plaquettes forestières (CPF), l'autre issu de granulé de bois (CG).

La figure 21 présente l'évolution des $C(X)_{CPF}$ et $C(X)_{CG}$ mesurées, en fonction de la conversion.

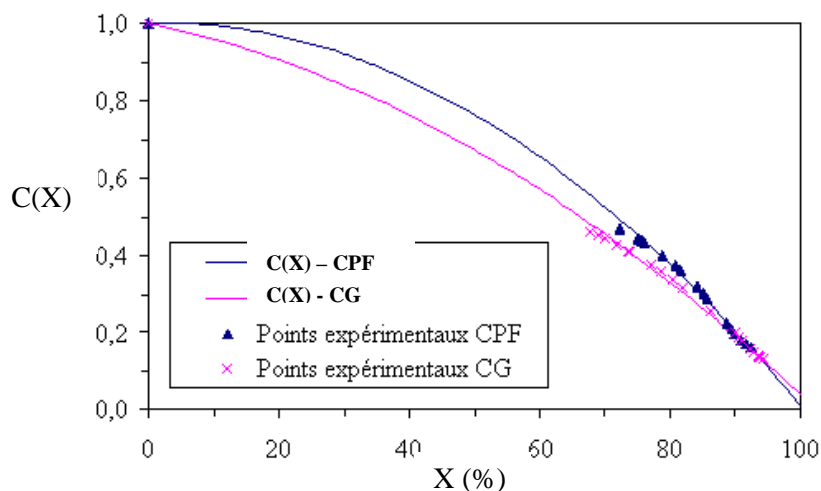


Figure 21 : Evolution du tassement $C(X)$ en fonction de la conversion dans le cas de CPF et de CG

II.2. Confrontation modèle/expérience

II.2.1. Calibration

La première confrontation entre les résultats du modèle et ceux expérimentaux obtenus lors d'une expérience de référence avec le charbon de granulé (CG) (1030°C, 28% H₂O) a montré des écarts significatifs notamment en ce qui concerne les profils de conversion et de température. En figure 22, nous comparons les résultats expérimentaux (points en rouge) et ceux du "modèle initial" (bleu ciel). On remarque que le modèle initial prédit une conversion plus avancée (100% au lieu de 92,5%) et une longueur de zone de conversion beaucoup plus faible (6 cm contre 18 cm expérimentalement).

Cependant, la hauteur à laquelle le taux de conversion atteint 66% est correctement prédite par le modèle : elle est de 1,5 cm dans les deux cas. A 66%, le profil expérimental de conversion présente une cassure suivie d'un net ralentissement. Au regard de l'étude de sensibilité du modèle à la réactivité apparente, nous pensons que cette cassure peut s'expliquer par une chute de celle-ci. Les phénomènes responsables de cette chute de la cinétique apparente seront discutés dans la suite de ce paragraphe.

Sur la figure 22-b, les deux profils de température (rouge et bleu ciel) montrent une nette différence. La première chute de température est bien reproduite par le modèle, mais ensuite la température mesurée décroît de manière continu alors que celle calculée se stabilise.

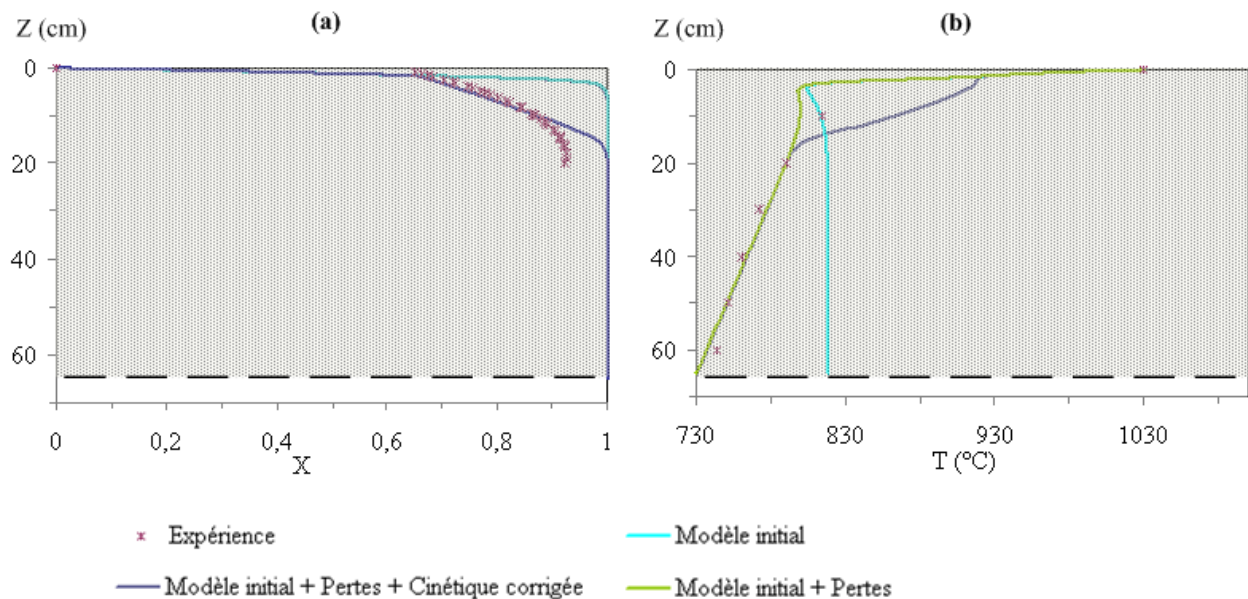


Figure 22 : Profils de conversion (a) et de température (b) obtenus par l'expérience de référence et calculée par différentes versions du modèle

La confrontation expérience/modèle initial n'est donc pas satisfaisante. Nous pensons que le modèle, à ce niveau, néglige des phénomènes importants. Nous avons proposé par conséquent d'y apporter des améliorations.

- **La première amélioration** a consisté à intégrer des pertes thermiques dans le modèle (équation de conservation de la chaleur) afin de mieux prédire la baisse de température dans le lit. Nous les avons mesurées à environ 0,77 kW (soit 10% de l'énergie entrante) et avons supposé qu'elles agissaient de manière uniforme sur toute la section du lit.

Nous remarquons sur la figure 22-a que l'intégration des pertes thermiques n'influence pas l'évolution de la conversion : les profils se superposent. Cependant, sur la figure 22-b, nous observons que l'évolution de la température calculée par le "modèle initial + Pertes" :

- est identique à l'évolution de la température calculée par le "modèle initial" entre 0 et 5 cm ;
- reproduit correctement le profil expérimental au delà de 20 cm.

➤ **La seconde amélioration** visait à reproduire la cassure expérimentale observée à 65% de conversion et à se rapprocher de la longueur de la zone de conversion expérimentale (16cm). Il s'agissait donc de réduire la réactivité apparente des réactions hétérogènes au-delà de 65% de conversion. En effet, certains phénomènes susceptibles de ralentir la cinétique sont mis en jeu à l'échelle du lit uniquement et non à l'échelle de la particule ; ils ne sont donc pas pris en compte dans le modèle initial. Nous pensons plus précisément :

- au réarrangement des particules, qui augmente avec la conversion, et qui est favorisé par la fracturation des particules et l'écoulement du lit. Il provoque une diminution de la surface d'échange entre les particules et le gaz environnant, et ralentit donc les transferts entre ces deux phases ;
- à l'accumulation de cendres à la surface des particules, qui ralentit les transferts externes. Celles-ci sont ablatées lors des expériences sur des particules isolées, mais pas aussi efficacement qu'au sein du lit ;
- à éventuellement l'inhibition des réactions endothermiques par la présence de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans le gaz réactif.

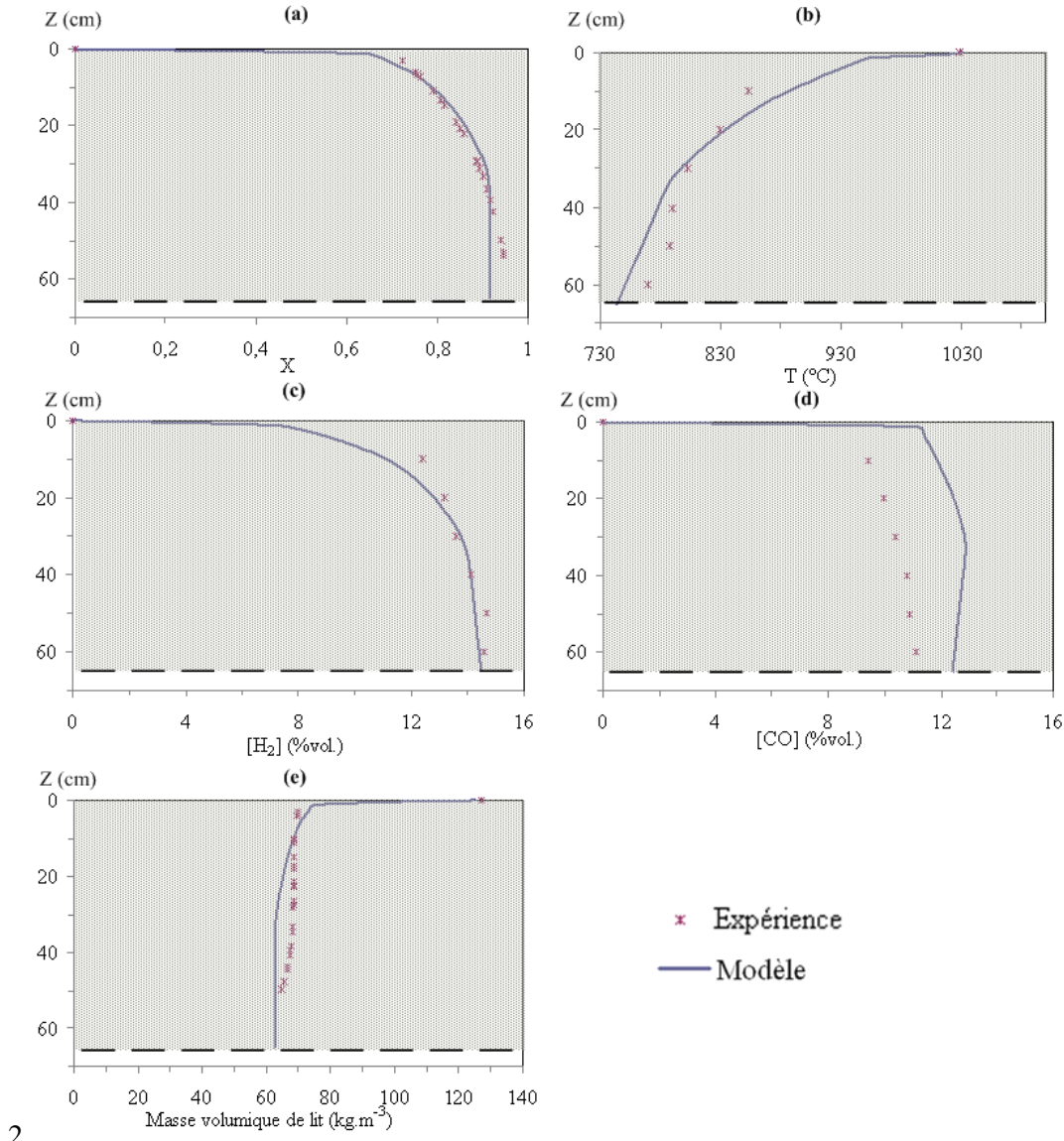
Ainsi, au delà de 66% de conversion, nous avons ralenti les trois cinétiques apparentes en multipliant leur réactivité par 0,07 afin de prendre en compte les phénomènes à l'échelle du lit listés ci-dessus. Cette valeur a été ajustée de manière à caler la longueur de la zone de conversion prédite par le modèle à celle mesurée expérimentalement.

Sur la figure 22, nous pouvons comparer les profils prédits par le "modèle initial + Pertes + Cinétique corrigée" (en bleu foncé) à ceux obtenus expérimentalement (en rouge). Sur la figure a, la conversion calculée le long du lit reproduit bien celle mesurée. Cependant, la conversion finale du Charbon de Granulés (CG) est de 92,5% pour l'expérience et de 100% pour le modèle corrigé. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous considérons une température des particules de charbon égale à 1030°C en entrée du lit (hypothèse d'équilibre thermique local) alors que celles-ci sont à une température inférieure : nous l'avions estimée à 524°C. Dès lors, l'énergie sensible apportée par le débit de charbon à la zone de gazéification est surestimée dans le modèle. De plus, une partie de l'énergie sensible apportée par le débit gazeux est utilisée pour chauffer les particules au détriment des réactions endothermiques. A noter que dans le cas de charbon de plaquettes forestières (CPF), la conversion finale est elle par contre correctement prédite : une température des particules des CPF à l'entrée du lit plus élevée pourrait être une explication de la différence observée avec les CG.

II.2.2. Validation

Nous avons ensuite confronté les profils des grandeurs d'intérêt – taux de conversion, température, concentrations en hydrogène et monoxyde de carbone, et densité – déterminés par le modèle “calibré” à ceux déterminés expérimentalement dans plusieurs conditions opératoires.

Sur la figure 23, nous comparons les résultats du modèle à ceux de l'expérience de référence mais avec des charbons de plaquettes forestières (CPF, température d'entrée, 1030°C ; P_{H_2O} , 0,28 atm).



2

Figure 23 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c), CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience de référence.

En ce qui concerne la conversion (a) et la température (b), les adaptations apportées au modèle reproduisent très correctement les profils expérimentaux. L'évolution de la concentration en hydrogène (c) est tout à fait comparable entre les résultats du modèle et de l'expérience : l'écart moyen est inférieur à 3%. En ce qui concerne la concentration de monoxyde de carbone (d), elle est surestimée d'environ 20% par le modèle mais reste en bon accord avec les résultats expérimentaux. Sur les graphiques c et d, la diminution

de la concentration en monoxyde de carbone et l'augmentation de celle en hydrogène à partir de 18cm pour le modèle s'explique par la réaction WGS qui consomme du monoxyde de carbone et de l'eau pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. La densité du lit (e) est sous-estimée par le modèle d'environ 15% entre 0 et 13 cm. Cet écart reste cependant acceptable.

Nous avons ensuite montré que le modèle prédisait avec à peu près la même précision les résultats expérimentaux produits dans d'autres conditions opératoires de température, pression partielle de vapeur d'eau, ou type de charbon. [TH3].

II.3. Application du modèle à l'optimisation d'un réacteur industriel

Une première exploitation de ce modèle a été menée afin d'apporter des réponses concrètes aux questions relatives à l'optimisation d'un tel réacteur.

- Quelle est la température optimale de conversion ?

La connaissance de la température optimale du gaz d'attaque pour permettre une conversion totale du charbon de granulés ou de plaquettes forestières est intéressante. En effet, le taux de conversion final prédit par le modèle était de 92% pour le charbon de plaquettes forestières (CPF) et de 100% pour le charbon de granulés (CG). Ces taux de conversion révèlent que pour atteindre une conversion complète, la température d'attaque de 1030 °C est:

- trop faible pour le charbon de plaquettes forestières (CPF) ;
- éventuellement trop élevée pour le charbon de granulés (CG).

Le modèle nous a permis de déterminer les températures minimales pour une conversion complète de chacun des charbons dans les conditions opératoires de notre réacteur expérimental, elles sont de :

- 1056°C pour le CPF ;
- 1022°C pour le CG.

Dans un réacteur industriel, les pertes thermiques sont plus faibles que celles sur notre réacteur expérimental, estimées à 10%. Ainsi, pour se rapprocher des conditions thermiques des réacteurs industriels nous avons réduit les pertes thermiques à 5 % de l'énergie entrante dans le modèle. Les températures minimales ainsi obtenues sont :

- 1014°C pour le CG ;
- 1030°C pour le CPF.

L'impact des pertes thermiques est plus important dans le cas du lit CPF du fait que la longueur de la zone de conversion est plus grande dans le cas des CPF : elle est de 38 cm contre 18 cm pour les CG.

- Comment enrichir le gaz de synthèse en H_2 et CO ?

Dans les procédés étagés, l'air injecté dans la zone d'oxydation permet la combustion des gaz de pyrolyse et contribue à la réduction de la quantité de goudrons en sortie. Cependant, une alimentation d'air excessive se traduit par :

- Une réduction du pouvoir calorifique du gaz, à cause de sa dilution par l'azote injecté ;
- Une baisse du rendement de conversion du carbone en gaz combustible, à cause de l'oxydation du charbon par l'oxygène résiduel de l'étape d'oxydation.

Ainsi, nous avons utilisé le modèle pour étudier le comportement de la zone de gazéification du charbon en l'absence d'oxygène.

Lors de la gazéification du charbon de granulés, une simulation à 1014°C et en l'absence d'oxygène dans le gaz réactif a montré que le taux de conversion final était seulement de 48%. Cette chute de la conversion s'explique par l'absence d'oxydation qui fournissait de l'énergie aux réactions endothermiques de vapogazéification et de Boudouard.

Une solution consiste à augmenter l'énergie sensible du gaz réactif. L'enrichissement de ce gaz à la vapeur d'eau est une solution industrielle envisageable pour améliorer la conversion. Une simulation à 1014°C et 50% vol. de vapeur d'eau dans le gaz réactif montre que le taux de conversion atteint 70% de conversion du charbon en sortie du lit. L'énergie sensible apportée par la vapeur d'eau ne permet pas de compenser l'absence d'énergie fournie par la combustion du charbon.

Par ailleurs, en augmentant la température du gaz d'attaque, nous avons pu estimer la quantité d'énergie à fournir à la zone de gazéification pour convertir la totalité du charbon. En l'absence d'oxygène, le gaz réactif devait être porté à 1330°C . En d'autre terme, cette simulation a montré qu'il était nécessaire d'apporter environ 750 kW.m^{-2} à la zone de gazéification pour obtenir une conversion complète du charbon. Cette valeur correspond au flux surfacique d'énergie sensible apporté par le gaz et le char à l'entrée du lit.

La densité de flux thermique à l'entrée du lit reste aujourd'hui une inconnue dans les réacteurs industriels. Elle est très difficile à déterminer en raison de la mauvaise connaissance de la nature des matières volatiles émises lors de la pyrolyse, et de leur comportement en combustion (pouvoirs calorifique et comburivore, température de combustion). De plus, une partie du flux thermique surfacique est apportée par le rayonnement de la zone d'oxydation homogène, au-dessus de la surface du lit.

III. Synthèse

Nous disposons d'un dispositif expérimental tout à fait original pour l'étude du comportement de charbon lors de la gazéification en lit fixe continu dans des conditions de température et d'atmosphère proches de celles rencontrées dans les procédés industriels.

Les cartographies de grandeurs physiques au sein du lit - températures, concentrations des espèces gazeuses, taux de conversion, densité du lit, vitesses de déplacement, composition du char, perte de charge - constituent une base de données expérimentales nouvelle et précieuse pour la compréhension de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon et pour la validation de modèles numériques.

Deux zones différentes ont été mises en évidence dans le lit quelles que soient les conditions opératoires. Dans une première zone très réactive d'environ 5 cm d'épaisseur, toutes les grandeurs mesurées évoluent rapidement : le taux de conversion du carbone atteint 70%, et presque 80% de la totalité de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sont produits. La vitesse des particules et la densité du lit sont réduites de plus de 50 % en sortie de cette zone par rapport à leurs valeurs initiales. Dans une deuxième zone plus épaisse, les grandeurs mesurées évoluent lentement.

Concernant le tassement du lit, qui se traduit par une diminution de la vitesse des particules avec la conversion, nous avons montré que :

- pour les charbons de plaquettes forestières, dont la densité initiale est faible, le tassement du lit est d'origine mécanique. Il est dû à la fragilité des particules de charbon qui augmente avec la conversion ;
- pour les charbons de granulés, dont la densité initiale est élevée, le tassement est attribué à la réduction de la taille des particules, conséquence d'un régime de conversion proche de celui de surface.

Nos travaux sur le comportement mécanique du lit fixe apportent déjà des réponses quant à l'évolution de la perte de charge du lit mais insuffisantes au regard des attentes industrielles. Je pense que ce point particulièrement important est difficile à observer à l'échelle pilote.

Au niveau modélisation du lit fixe, le tassement peut être pris en compte par l'intermédiaire d'une fonction empirique qui lit la vitesse du lit à l'avancement de la conversion. Cette approche permet de prédire de manière satisfaisante l'évolution de la densité du lit. L'expression des termes sources à partir des cinétiques apparentes des réactions hétérogènes déterminées à l'échelle de la particule n'est valable que jusqu'à 60 % de conversion. Au-delà, de nouveaux phénomènes mis en jeu à l'échelle du lit entraînent un ralentissement net des cinétiques mesurées à l'échelle de la particule.

Le modèle ainsi développé permet de reproduire de manière satisfaisante l'évolution des grandeurs physiques au sein du lit pour différentes conditions opératoires. Il représente un outil intéressant pour optimiser le comportement de la zone de gazéification.

Le principal frein aujourd'hui à sa valorisation industrielle reste la mauvaise connaissance des conditions opératoires en entrée du lit de charbon, et en particulier :

- le débit de charbon et sa composition, résultant de l'étape de pyrolyse
- le débit et la composition du gaz d'attaque, qui résulte des étapes de pyrolyse et d'oxydation homogène
- la densité de flux thermique transmise à la surface du lit, par rayonnement, et convection.

Il nous faut à présent progresser sur le niveau de connaissances de ces conditions aux limites pour pouvoir véritablement exploiter ce modèle. Ces aspects s'inscrivent dans les perspectives de ces travaux et sont présentés par la suite.

Bilan et projet

Susceptible de répondre aux grands enjeux environnementaux actuels, la gazéification de la biomasse se positionne depuis longtemps comme une filière prometteuse de production d'énergie renouvelable. Néanmoins son développement industriel piétine en raison de la concurrence économique trop forte des filières énergétiques fossiles. Des efforts sont nécessaires à différents niveaux pour améliorer les réacteurs existants et en optimiser le fonctionnement afin de garantir une meilleure fiabilité et rentabilité des installations. Dans ce contexte, il est essentiel pour les chercheurs de rester proche du monde industriel pour cibler les questions de recherche pertinentes vis-à-vis des attentes du secteur.

Depuis plus de 15 ans, le CIRAD a participé, dans le domaine de la biomasse énergie, à de nombreux projets de recherche et développement avec des constructeurs, des utilisateurs finaux, et des laboratoires de recherche. Ces projets nous ont permis de développer des compétences scientifiques et techniques tout à fait complémentaires en génie des procédés, chimie analytique, et génie mécanique, nécessaires à la mise en place de ce programme de recherche en gazéification de biomasse.

La mise en place de ce programme de recherche nous a conduits à développer des dispositifs expérimentaux à différentes échelles ainsi que des modèles numériques, dans le but d'accéder à une compréhension plus fine de l'étape de gazéification du charbon dans les procédés étagés.

Les résultats produits constituent dans leur globalité une contribution scientifique dans le domaine de la conversion thermochimique de solides carbonés.

Par ailleurs, ils ont apporté aux partenaires industriels une meilleure connaissance du comportement de leur procédé, leur permettant aujourd'hui d'ouvrir de nouvelles voies pour l'optimisation de leur technologie et de son fonctionnement. Nous pouvons citer par exemple :

- la mesure de cartographies complètes des grandeurs physiques au sein du lit fixe réactif ;
- l'identification d'une zone très réactive de quelques centimètres en haut du lit dans laquelle environ 80 % du carbone solide est converti en hydrogène et en monoxyde de carbone ;
- la mesure de la compaction du lit en fonction de l'avancement de la conversion, et l'estimation du temps de séjour du solide dans le réacteur ;
- la quantification de l'impact de la température, de la nature de l'atmosphère réactive, et de la taille des particules sur la vitesse de gazéification du charbon ;
- le comportement de granulés de bois pendant la gazéification.

A l'avenir, je souhaite poursuivre mes activités de recherche et d'expertise en gazéification afin de contribuer à l'émergence de cette technologie dans le paysage énergétique mondial, et en particulier dans les pays du sud pour lesquels elle représente un espoir de développement.

Mon projet de recherche, dans la continuité des actions menées, vise à terme à développer un modèle complet de procédé de gazéification étagé. Dans ce but, mes travaux s'orientent vers la compréhension des deux autres étapes du procédé, à savoir celle de pyrolyse de biomasse, puis celle d'oxydation homogène des gaz de pyrolyse. Ce projet est déjà engagé en partenariat scientifique avec Sylvain Salvador des Mines-Albi, et Frédéric Paviet des Mines-Nantes.

Par ailleurs, l'élargissement de la gamme de biomasses valorisables reste un enjeu fort pour la gazéification, et chaque technologie (lit fixe, étagé, fluidisé dense, circulant) impose ses propres contraintes vis-à-vis des propriétés de la matière première. Ainsi il est nécessaire de définir les bons couplages entre la ressource (et son conditionnement mécanique et/ou thermique) et la technologie de gazéification, pour permettre une valorisation optimale de la biomasse d'un point de vue économique, énergétique et environnemental. Ce projet est transversal pour notre nouvelle unité de recherche (créée en 2013) et bénéficiera des compétences de trois thèmes scientifiques : "Connaissance et caractérisation de la biomasse ligneuse et de son pré-conditionnement", "Génie des procédés thermochimiques", et "Stratégies économiques et environnementales des systèmes biomasse". Sur ces aspects, je réfléchis au démarrage de travaux sur le comportement de granulés de mélanges de biomasses dans les procédés de gazéification, dans la continuité de l'étude sur la gazéification de granulés de bois présentée précédemment.

Et enfin, en adéquation avec le mandat du CIRAD, je souhaite démarrer un programme de R&D de mise en place d'une technologie de gazéification de petite puissance pour la production d'électricité décentralisée compatible avec les contraintes des pays du sud.

I. Pyrolyse oxydante de biomasse en lit fixe continu

L'étape de pyrolyse joue un rôle important dans la maîtrise et l'optimisation du procédé global car elle produit le charbon et les matières volatiles qui réagissent ensuite dans les zones d'oxydation et de gazéification.

En partenariat avec Xylowatt, qui commercialise la technologie étagée NoTAR, nous avons mis en place un projet de recherche sur la compréhension de cette zone du procédé, dans le but à terme d'optimiser le procédé au niveau :

- de sa souplesse vis-à-vis des propriétés de la biomasse (granulométrie, humidité);
- de la qualité du gaz de synthèse (pouvoir calorifique et teneur en goudrons).

Le réacteur de pyrolyse est de type lit fixe continu : la biomasse, alimentée par le haut, se pyrolyse en traversant le réacteur par gravité. La particularité du réacteur est son fonctionnement autothermique. L'énergie nécessaire au chauffage, séchage, et à la pyrolyse, est apportée par la combustion partielle de la biomasse : on parle de pyrolyse oxydante. L'injection d'air par le haut du réacteur provoque la propagation d'une zone d'oxydation dans le milieu poreux à contre-courant des écoulements du solide et des gaz ("smoldering"). Les gaz de pyrolyse produits traversent le lit de charbon où ils subissent des réactions hétérogènes de craquage thermique et de reformage.

Dans cette thématique, des actions sont engagées sur la caractérisation de la zone d'oxydation, sur la pyrolyse oxydante à l'échelle de la particule, et également sur le craquage des gaz de pyrolyse sur un lit de charbon.

➤ Caractérisation de la zone d'oxydation

Lors d'une première étude, par des expérimentations sur le réacteur Lif'X, nous avons pu observer et localiser assez grossièrement cette zone d'oxydation. Comme illustré sur la figure 24, elle se caractérise par un gradient de température de faible épaisseur (inférieur à 10 cm) au sein du lit fixe. Un autre résultat intéressant est que l'établissement d'un régime stationnaire avec une zone d'oxydation à l'intérieur du lit

n'est possible que pour une valeur bien précise du rapport entre le débit d'air et celui de bois. Dans cette situation, la vitesse de propagation de la flamme vers le haut compense celle de déplacement du solide vers le bas, qui dépend du débit volumique d'extraction du charbon et du tassement du lit. Egalement, nous avons pu positionner la zone d'oxydation à différentes hauteurs dans le réacteur. Ce point est particulièrement intéressant dans l'objectif d'étudier l'influence du lit de charbon sur le craquage des gaz de pyrolyse.

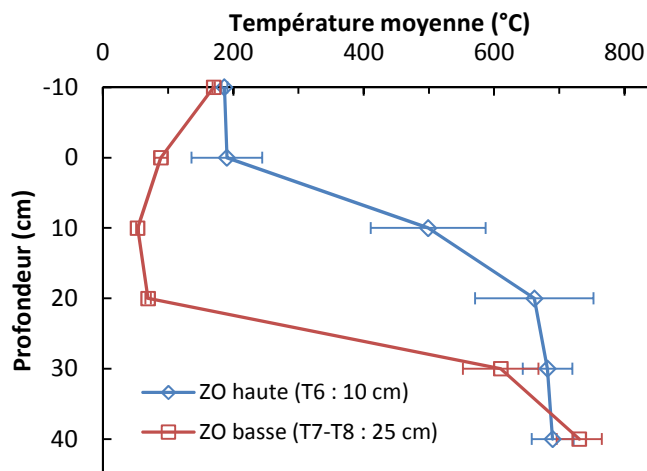


Figure 24 : Profil vertical de températures dans le réacteur pour deux positions de la zone d'oxydation

A présent, le réacteur LifX a subi des améliorations pour pouvoir répondre aux enjeux liés à cette nouvelle étude. Les modifications concernent essentiellement le pilotage de l'installation et la métrologie. Sur ce dernier point, nous avons installé 40 thermocouples sur la paroi externe du réacteur afin de pouvoir observer plus finement cette zone d'oxydation.

Les objectifs des travaux à venir sont :

- de mesurer précisément la vitesse de propagation, la forme, et la température de la zone d'oxydation ;
- d'identifier les grandeurs physiques et paramètres opératoires qui contrôlent les caractéristiques de la zone d'oxydation ;
- de mesurer l'impact de la position de la zone d'oxydation sur les rendements et les propriétés des produits de la pyrolyse ;
- d'étudier l'impact des propriétés de la biomasse entrante (humidité, granulométrie, densité) sur le comportement de la zone d'oxydation et sur les produits de la pyrolyse.

Dans un deuxième temps, ce projet prévoit le développement d'un modèle numérique à l'échelle du lit fixe continu dans une démarche similaire à celle mise en place pour l'étude de l'étape de gazéification.

➤ Pyrolyse oxydante d'une particule isolée

La pyrolyse oxydante ne se résume pas à un couplage entre une pyrolyse et les oxydations des produits de la pyrolyse. En effet, des études récentes sur la pyrolyse oxydante ont permis la validation du schéma réactionnel proposé par Ohlimeller [60, 61] :



$\gamma_{i, reacj}$, coefficient stœchiométrique du produit i au regard de la réaction j

Ainsi, il apparaît une réaction d'oxydation du combustible "vierge" (Eq 28) qui rentre en compétition avec la réaction "classique" de pyrolyse (Eq.27). Les quelques études existantes dans la littérature ont été menées en régime chimique : il n'en existe pas, à notre connaissance, à l'échelle de la macro-particule.

Nous avons initié une étude sur la pyrolyse oxydante d'une macro-particule de bois [ACLS1]. L'objectif est d'évaluer l'impact de l'oxygène sur la cinétique globale et d'identifier les éventuels couplages entre les réactions. Un exemple de résultat est illustré en figure 25, où est représentée la vitesse de perte de masse d'une particule de bois de 4 mm de diamètre dans différentes atmosphères réactives. Le couplage entre l'oxydation du char et la pyrolyse oxydante lorsque l'atmosphère contient 20 % d'oxygène se traduit par :

- l'absence du deuxième pic de vitesse de perte de masse lié à l'oxydation hétérogène du char (eq. 29) ;
- l'intensification des pics des deux premières réactions (eq. 28, 29).

A 10 % d'oxygène le couplage n'agit que sur les deux premières réactions. Il n'est pas possible par l'expérience de découpler l'effet de ces deux réactions sur la cinétique de pyrolyse.

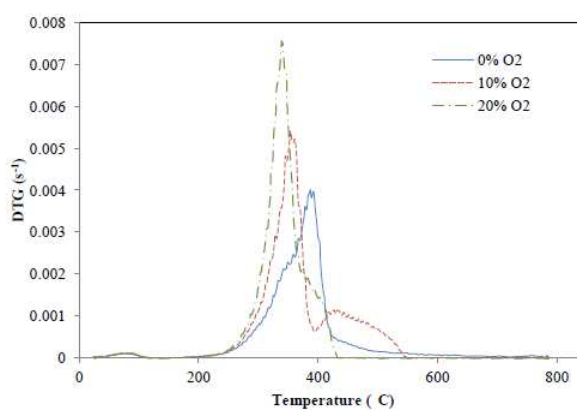


Figure 25 : Influence de la concentration en oxygène sur la réactivité d'une particule de bois en pyrolyse oxydante ($dp = 4$ mm, Vitesse de chauffe : 20°C/min).

Actuellement, cette étude se poursuit dans l'objectif de produire une base de données expérimentale nouvelle pour aider à la compréhension et permettre, si besoin, la prise en compte du schéma cinétique d'Ohlimeller dans un modèle particule.

➤ Craquage/reformage des gaz de pyrolyse à travers un lit de char.

Pour aborder cette thématique, nous avons mis au point un réacteur de laboratoire d'étude du craquage des vapeurs de pyrolyse dans des conditions opératoires (température et temps de séjour) bien maîtrisées. Une première étude [TH4] nous a permis de quantifier l'impact du lit de char sur les rendements et sur la qualité des produits de la pyrolyse (char, gaz, vapeurs). Ainsi, comme le montre la figure 26, le lit de char joue un rôle essentiel dans la conversion des gaz condensables de pyrolyse. Cet aspect est particulièrement important dans le procédé étagé car ces réactions hétérogènes peuvent expliquer en partie les faibles teneurs en goudrons dans le gaz de synthèse.

Notre objectif est maintenant de confirmer ces résultats à l'échelle du lit et d'essayer de définir un schéma cinétique de cette transformation qui pourra être intégré dans le futur modèle de pyrolyse en lit fixe. Ainsi, pour aller plus loin dans la compréhension, il nous faudra regarder de plus près les caractéristiques physico-chimiques des chars (porosité, état de surface, présence de sites oxygénés et de matières minérales) et faire un lien avec leur réactivité vis-à-vis de ces réactions. L'association dans cette étude d'un laboratoire spécialisé dans les réactions catalytiques sera à mon avis nécessaire.

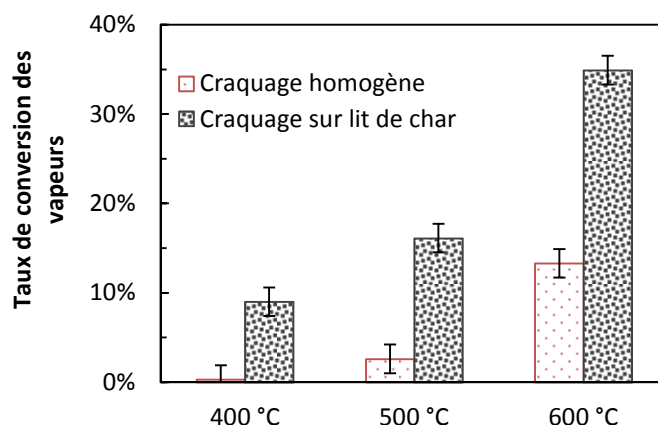


Figure 26: Comparaison des taux de conversion des vapeurs de pyrolyse par craquage homogène et par craquage sur lit de char) (temps de séjour :2 s)

II. Comportement de granulés de mélanges de biomasse

Si la plaquette forestière constitue une biomasse de référence et idéale pour les procédés de gazéification étagés, la technologie peine à valoriser certains combustibles de faibles granulométries ou densités tels que les pailles, la bagasse ou encore la balle de riz. Or ces coproduits de l'industrie agroalimentaire présentent un gisement disponible très important et donc un intérêt économique fort.

La difficulté pour valoriser ces biomasses provient de la perte de charge engendrée par le lit fixe de charbon dans la zone de gazéification. En effet, à des taux de conversion élevés la perméabilité du lit diminue fortement à cause du tassement des charbons fragiles et de la présence de particules fines, provoquant une élévation de la perte de charge. Si cette dernière devient trop importante, des passages préférentiels vont alors se former au sein du lit : les gaz réactifs traversent le lit directement en limitant leur contact avec le char. Ce phénomène, aussi appelé "channeling", est responsable d'une mauvaise conversion du charbon et d'une dégradation de la qualité du gaz de synthèse.

Pour éviter la formation de ces passages préférentiels, la conduite du procédé est réalisée en régulant la perte de charge. Lorsque celle-ci atteint une certaine limite haute, les résidus carbonés en bas du lit sont extraits pour faire chuter cette perte de charge du lit. Dans le cas de charbons de plaquettes forestières, les taille et forme des particules sont telles que la perméabilité du lit reste élevée. La perte de charge étant relativement faible, l'extraction peut se faire à des taux de conversion élevés (> 98%). Mais pour des biomasses de faibles granulométries et/ou densités, l'extraction doit être réalisée à des niveaux de conversion inférieurs à ceux atteints pour des charbons de plaquettes forestières.

Par ailleurs, pour certaines biomasses fibreuses, l'écoulement par gravité et l'alimentation est problématique et complique leur valorisation dans les procédés à lit fixe.

Face à cette problématique, la granulation est une solution pertinente car elle permet la production de particules rigides de taille importante (typiquement 6 mm de diamètre) et sans étalement granulométrique (milieu mono dispersé) : ces caractéristiques améliorent la perméabilité du lit. De plus, la confection de granulés mono- ou poly-biomasses présente d'autres avantages, et notamment :

- une amélioration des propriétés de la matière première vis-à-vis du procédé (faible reprise d'humidité, densification énergétique, isotropie) ;
- une minimisation des impacts négatifs de certaines caractéristiques du combustible (teneur en matières minérales, en alcalin, en composés soufrés ou azotés, ..) rendue possible par le mélange de biomasses.
- un transport et une alimentation dans le réacteur plus simple (rigidité, dimension standard, surface lisse,).

D'un point de vue scientifique, l'enjeu ici est d'étudier le comportement thermochimique et mécanique des granulés de mélange de biomasses aux cours des différentes étapes du procédé et de le comparer à celui des plaquettes forestières. En particulier, la tenue mécanique des granulés après l'étape de pyrolyse et les vitesses de conversion de la gazéification du char sont deux aspects particulièrement critiques pour permettre le passage à une application industrielle. Par ailleurs, un travail en amont, de préparation du combustible sera nécessaire et devra être appréhendé. Il s'agira notamment de définir les conditions optimales d'élaboration des granulés en termes de :

- proportions des différentes biomasses en mélange ;
- granulométrie (finesse de broyage) ;
- degré de compactage des mélanges.

Nous envisageons également d'étudier l'intérêt d'un conditionnement thermique de ces biomasses, par torréfaction. L'objectif est de savoir si, au-delà des enjeux liés au stockage, au transport, et à l'alimentation des granulés dans les réacteurs, la torréfaction permettrait d'améliorer la qualité du gaz de synthèse (teneur en goudrons) et la conduite du procédé.

Ces travaux s'inscrivent comme une suite cohérente à ceux menés sur la gazéification de granulés de bois et présentés précédemment.

III. Gazéification pour les pays du sud : réduction d'échelle

Après ces années de recherche en gazéification, le moment est opportun de revenir au plus près du mandat du CIRAD et de relier nos travaux directement à l'approvisionnement énergétique des pays du Sud, bien différent de celui des pays industrialisés. Cette problématique fait appel à des questions de recherche spécifiques sur lesquelles nous devons accentuer notre positionnement scientifique. Ces questions sont principalement liées aux propriétés spécifiques des matières premières d'intérêt dans les pays tropicaux et aux enjeux socio-économiques qui orientent vers certaines applications, technologies et puissances installées.

Le développement de la gazéification dans les pays industrialisés, pour répondre à des contraintes économiques de rentabilité, poussent les technologies vers des puissances de plus en plus importantes. Ce changement d'échelle, qui permet de réduire les coûts d'une technologie est de plus en plus discutable au regard de la question d'approvisionnement massif de biomasse. Il est même incompatible avec le développement énergétique des pays du sud pour lesquels les besoins sont décentralisés et concernent essentiellement des gammes de puissances très modestes.

La réduction d'échelle des technologies "matures", qui n'intéresse que peu les industriels du Nord, s'inscrit complètement dans le mandat de développement du CIRAD. Cet enjeu soulève de nombreuses questions scientifiques très spécifiques en termes de transferts de chaleur et de matière, d'écoulement des solides, et

de cinétique des réactions, et constitue un projet scientifique ambitieux mais cohérent au regard de notre positionnement au Sud.

Ainsi, la poursuite de mon projet de recherche se réalisera en Asie, en Thaïlande plus particulièrement, au sein d'un laboratoire en biomasse énergie reconnu internationalement. Mon objectif à présent est de mettre mes connaissances scientifiques et techniques au service du développement pour aider à l'émergence de technologies de gazéification de petites puissances adaptées aux pays du sud. Les questions de recherche de cette problématique s'inscrivent dans le nouveau projet scientifique de mon Unité de Recherche dont l'intensité des interactions avec les partenaires au Sud sera un élément essentiel à la réussite de ce projet.

Références

Hors publications personnelles (listées en page 12)

- [1] Knoef, H. Handbook Biomass Gasification. BTG biomass technology group, The Netherland, 2005.
- [2] Higman, C.; Van der burgt, M. Gasification. 2nde édition, GPP, 2008.
- [3] Blades, T.; Rudloff, M.; Schulze, O. Sustainable SunFuel from CHOREN's Carbo-V Process. ISAF XV, San Diego, sept.2005.
- [4] Krishnudu T, Madhusudhan B, Reddy SN, Sastry VSR, Rao KS, Vaidyeswaran R. Studies in a moving bed pressure gasifier: prediction of reaction zones and temperature profile. Ind Eng Chem Res 1989;28(4):438–44.
- [5] Barrio M, Fossum M, Hustad JE. A small-scale stratified downdraft gasifier coupled to a gas engine for combined heat and power production. In: Bridgwater AV, editor. Progress in thermochemical biomass conversion; 2001. p. 426–40.
- [6] Yang W, Ponzio A, Lucas C, Blasiak W. Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air. Fuel Process Technol 2006;87(3):235–45.
- [7] Di Blasi C. AIChE J 2004;50:2306–19. [8] Lv P, Yuan Z, Ma L, Wu C, Chen Y, Zhu J. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. Renew Energy 2007;32(13):2173–85.
- [8] Bhattacharya A, Salam L, Dudukovic MP, Joseph B. Experimental and modeling studies in fixed-bed char gasification. Ind Eng Chem Proc Des Dev 1986;25(4):988–96.
- [9] Gobel, B., Henriksen, U., Qvale, B., et Houbak, N., Dynamic modelling of char gasification in a fixed-bed, in Progress in Thermochemical Biomass Conversion, A.V. Bridgwater, Editor. 2001, Blackwell: London. p. 92-108.
- [10] Scacchi, G., M. Bouchy, J.-F. Foucaut and O. Zahraa. Cinétique et Catalyse. Lavoisier, ed. Lavoisier, Edition TEC & DOC, Paris, Londres, New York. 1996.
- [11] Struis, R.P.W.J., von Scala, C., Stucki, S., Prins, R. Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part II: Metal catalysis as a function of conversion, Chemical Engineering Science, 2002, vol. 57 (17), p. 3593-3602
- [12] Blackwood, J.D. The reaction of carbon with hydrogen at high pressure. Australian Journal of Chemistry. 12(1): p. 14-28. 1959.
- [13] F. Mermoud, F. Golfier, S. Salvador, L. Van de steene, JL Dirion. Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle. Combustion and Flame, vol 145, pp 59-79, 2006.
- [14] Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F., Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars, Fuel, 2004, vol. 83 (16), p. 2139-2150.
- [15] Klose, W., Wolki, M., On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam, Fuel, 2005, vol. 84 (7-8), p. 885-892.
- [16] Dasappa, S., Paul, P.J., Mukunda, H.S., Shrinivasa, U., The gasification of wood-char sphere in CO₂-N₂ mixtures : analysis and experiments, Chemical Engineering Science, 1994, vol. 49 (2), p. 223-232.
- [17] Kumar, M., Gupta, R.C., Influence of carbonization conditions on the gasification of Acacia and Eucalyptus wood chars by carbon dioxide, Fuel, 1994, vol. 73 (12), p. 1922-1925.
- [18] Roberts, D.G., Harris, D.J., Wall, T.F., On the effects of high pressure and heating rate during coal pyrolysis on char gasification reactivity, Energy & Fuels, 2003, vol. 17, p. 887-895.
- [19] Commandré, J.M., Stanmore, B.R., Salvador, S., The high temperature reaction of carbon with nitric oxide, Combustion & Flame, 2002, vol. 128 (3), p. 211-216.
- [20] Dutta, S., Wen, C.Y., Belt, R.J., Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere, Industrial and Engineering Chemistry, 1977, vol. 16 (1), p. 20-30.

- [21] Radovic, L.R., Walker, P.L.J., Jenkins, R.G., Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars, *Fuel*, 1983, vol. 62, p. 849-856.
- [22] Walker, P.L.J., Char properties and gasification, in: Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.), *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, New York, 1985, p. 485-509.
- [23] Aarna, I., Suuberg, E.M., Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation, *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, Philadelphia, 1998, p. 2933-2939.
- [24] Bhatia, S.K., Perlmutter, D.D., A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control, *AIChE Journal*, 1980, vol. 26 (3), p. 379-386.
- [25] Bhatia, S.K., Vartak, B.J., Reaction of microporous solids: The discrete random pore model, *Carbon*, 1996, vol. 34 (11), p. 1383-1391.
- [26] Standish, N., Tanjung, A.F.A., Gasification of single wood charcoal particles in CO₂, *Fuel*, 1988, vol. 67, p. 666-672.
- [27] Struis, R.P.W.J., von Scala, C., Stucki, S., Prins, R., Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena, *Chemical Engineering Science*, 2002, vol. 57 (17), p. 3581-3592.
- [28] Ollero, P., A. Serrera, R. Arjona and S. Alcantarilla, (2003): "The CO₂ gasification kinetics of olive residue". *Biomass & Bioenergy*. 24(2): p. 151-161.
- [29] Liu, G.-S. and S. Niksa, (2004): "Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part II. Char gasification". *Progress in Energy and Combustion Science*. 30(6): p. 679-717.
- [30] Gobel, B., U. Henriksen, T.K. Jensen, B. Qvale and N. Houbak, (2007): "The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control". *Bioresource Technology*. 98(10): p. 2043-2052.
- [31] Risnes, H., J. Fjellerup, U. Henriksen, A. Moilanen, P. Norby, K. Papadakis, D. Posselt and L.H. Sorensen, (2003): "Calcium addition in straw gasification*". *Fuel*. 82(6): p. 641-651.
- [32] Sorensen, L.H.; Gjernes, E.; Jessen, T.; Fjellerup, J. Determination of reactivity parameters of model carbons, cokes and flame-chars. *Fuel*. 1996, 75, 31-38.
- [33] Sharma, A.K., Kyotani, H.; Tomita, A. Effect of microstructural changes on gasification reactivity of coal chars during low temperature gasification. *Energy & Fuels*. 2002, 16, 54-61.
- [34] Groeneveld, M.J.; van Swaaij, W.P.M. Gasification of char particles with CO₂ and H₂O. *Chemical Engineering Science*. 1980, 35, 307-313.
- [35] Cetin, E.; Gupta, R.; Moghtaderi, B. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity. *Fuel*. 2005, 84, 1328-1334.
- [36] Ye, D.P., J.B. Agnew; Zhang, D.K. Gasification of a south australian low-rank coal with carbon dioxide and steam : kinetics and reactivity studies. *Fuel*. 1998, 77, 1209-1219.
- [37] Kovacik, G.; Chambers, A.; Ozum, B. CO₂ gasification kinetics of two Alberta coal chars. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1991, 69, 811-815.
- [38] Henriksen, U.; Hindsgaul, C.; Qvale, B.; Fjellerup, J.; Jensen, A.D. Investigation of the Anisotropic Behavior of Wood Char Particles during Gasification. *Energy Fuels*. 2006, 20, 2233-2238.
- [39] De Diego, L.F.; Garcia-Labiano, F.; Abad, A.; Gayan, P.; Adanez, J. Modeling of the Devolatilization of Nonspherical Wet Pine Wood Particles in Fluidized Beds. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2002, 41, 3642-3650.
- [40] Moilanen, A.; Saviharju K.; Harju, T. Steam gasification reactivities of various fuel chars, in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. Blackie Academic & Professional. 1993, 131-141.
- [41] Umemoto S, Kajitani S, Hara S. Modeling of coal char gasification in coexistence of CO₂ and H₂O considering sharing of active sites. *Fuel*. 2011.
- [42] Roberts, D.G. and D.J. Harris. Char gasification in mixtures of CO₂ and H₂O: Competition and inhibition. *Fuel*, 86, 2007.

- [43] Slasli, A.M. (2002): "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approche théorique et expérimentale":Thèse de Doctorat ès Sciences Chimie-Physique, Université de Neuchâtel; p. 133; Neuchâtel, Suisse
- [44] Huang Z et al. Kinetic studies of char gasification by steam and CO₂ in the presence of H₂O and CO. *Fuel Process Technol* 2010;91(8):843–7.
- [45] C. Guizani, F.J. Escudero Sanz, and S. Salvador. The gasification reactivity of high-heating-rate chars in single and mixed atmospheres of H₂O and CO₂. *Fuel*, 108, June 2013.
- [46] Dasappa S, Paul PJ, Mukunda HS, Shrinivasa U. Wood-char gasification : experiments and analysis on single particles and packed beds. 1998 p. 1335-42.
- [47] Gomez-Barea A, Ollero P, Villanueva A. Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 2. Theoretical Predictions. *Energy Fuels* 2006;20(5):2211-22.
- [48] Di Blasi, C., Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*, 1998. 55(15): p. 2931-2944.
- [49] Di Blasi C. Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor. *AIChE Journal*. 2004, 50(9) : 2306-19.
- [50] Hobbs ML, Radulovic PT, Smoot LD. Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE Journal* 1992.
- [51] Mandl C, Obernberger I, Biedermann F. Modelling of an updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets. *Fuel* 2010, 89(12):3795-806.
- [52] Radulovic PT, Ghani MU, Smoot LD. An improved model for fixed bed coal combustion and gasification. *Fuel* 1995, 74(4):582-94.
- [53] Harris DJ and Smith IW. Intrinsic. Reactivity of Petroleum Coke and Brown Coal Char to Carbon Dioxide, Steam and Oxygen. *Proceedings of the Combustion Institute*; 1990, p.1185-1190.
- [54] Van den Aarsen FG, Beenackers AACM, Van Swaaij WPM. 1985. Wood pyrolysis and carbon dioxide char gasification kinetics in a fluidized bed. In Overend RP, Milne TA, Mudge LK, Editors. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, New York: Elsevier, p.691-715.
- [55] Babu, B.V., et Sheth, P.N., Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor. *Energy Conversion and Management*, 2006. 47(15-16): p. 2602-2611.
- [56] Giltrap, D.L., McKibbin, R., et Barnes, G.R.G., A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier. *Solar Energy*, 2003. 74(1): p. 85-91.
- [57] Cooper, J., et Hallett, W.L.H., A numerical model for packed-bed combustion of char particles. 2000. 55(20).
- [58] Hobbs, M.L., Radulovic, P.T., et Smoot, L.D., Combustion and gasification of coals in fixed-beds. *Energy Combustion Science*, 1993.
- [59] Yoon, H., Wei, J., et Denn, M.M., A model for moving-bed coal gasification reactors. *AIChE Journal*, 1978. 24(5): p. 885-903.
- [60] S. V. Leach, G. Rein, J. L. Ellzey, O. A. Ezekoye, and J. L. Torero. Kinetic and fuel property effects on forward smoldering combustion. *Combustion and Flame*, 120(3):346–358, 2000.
- [61] Andres Anca-Couce, Nico Zobel, Anka Berger, and Frank Behrendt. Smouldering of pine wood: Kinetics and reaction heats. *Combustion and Flame*, 159(4):1708–1719, 2012.